



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**Studies on Molecular Design and Synthesis of
Novel Fluorescent Materials for
Organic Light Emitting Diodes**

유기발광다이오드를 위한

신규발광체의 분자 설계 및 합성에 관한 연구

2016 년 8 월

서울대학교 대학원

재료공학부

양 정 훈

Studies on Molecular Design and Synthesis of Novel Fluorescent Materials for Organic Light Emitting Diodes

유기발광다이오드를 위한

신규발광체의 분자 설계 및 합성에 관한 연구

지도 교수 박 수 영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2016 년 8 월

서울대학교 대학원

재료공학부

양 정 훈

양정훈의 석사 학위논문을 인준함

2016 년 8 월

위 원 장 김 장 주 (인)

부위원장 박 수 영 (인)

위 원 장 지 영 (인)

Studies on Molecular Design and Synthesis of Novel Fluorescent Materials for Organic Light Emitting Diodes

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUESTMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER
IN ENGINEERING AT THE GRADUATE SCHOOL OF
SEOUL NATIONAL UNIVERSITY

August 2016

By

Jung Hoon Yang

Supervisor

Prof. Soo Young Park

초 록

유기발광다이오드를 위한

신규발광체의 분자 설계 및 합성에 관한 연구

서울대학교 대학원

재료공학부

양 정 훈

유기발광다이오드 (OLED)는 박형화, 낮은 구동 전력, 높은 색 재현율, 넓은 시야각, 빠른 반응속도 등의 장점을 가진 차세대 디스플레이 장치로서 지대한 관심을 이끌어왔다. OLED는 당초 최대 25%의 내부양자효율을 갖는 형광체를 기반으로 개발되었으나, 최대 100%의 내부양자효율을 갖는 Ir(III)기반 인광체가 개발됨에 따라 소자효율뿐만 아니라 산업적으로도 많은 발전이 이루어졌다. 하지만 인광체는 값비싼 희귀금속을 사용하는 단점을 가지고 있고, 아직까지도 고효율 청색 발광체가 부재하여 이를 극복하는 신규발광체의 개발이 계속해서 요구되고 있다.

최근 학계 및 산업계에서는 앞서 기술한 형광 및 인광기반의 기존 발광체의 한계를 동시에 극복할 수 있는 다양한 메커니즘의 신규 발광체 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히, TADF (thermally activated delayed fluorescence) 현상을 기반으로 하여 이론적 내부양자효율 100%가 구현 가능한 TADF 형광체에 대한 연구가 매우 활발하다. 이러한 배경에 의하여, 본 연구에서는 OLED용 TADF 기반 신규발광체의 분자 설계 및 합성에 관한 연구를 진행하였다.

Chapter 2에서는 인돌로[3,2-b]인돌 (IDID)기반의 신규 청색 형광체 및 TADF 형광체로서의 개발 가능성을 확인하기 위하여 IDID 구조체를 분자골격으로 하는 신규 발광체를 설계 및 합성하였다. 청색발광을 목적으로 합성된 유도체에서 80% 이상의 높은 절대 형광양자효율과, 이를 이용한 OLED 소자의 외부양자효율 2.6%를 구현하였다. 또한, IDID를 전자주개로한 분자내 전하이동 착체형 IDID 유도체에서 TADF 현상이 발현됨을 광학적, 광-물리적 실험을 통해 확인하였고, 이를 이용한 OLED 소자의 외부양자효율 6.0%를 구현하였다.

Chapter 3에서는 발광영역의 미세한 조절이 어려운 TADF 형광체의 한계를 극복하는 연구를 진행하였다. TADF 특성을 유지하되, 발광영역을 능동적으로 조절 하고자 분자내 전하이동 세기를 조절하는 합리적인 분자설계를 하였다. 이를 기반으로 합성된 발광체의 특성평가를 통해 기존 발색단의 TADF 발광효율을 그대로 유지하며 능동적인 발광영역 조절 및 최대반치폭 (FWHM)의 감소를 통한 색 순도 향상이 가능함을 확인하였다.

Chapter 4에서는 합리적인 분자설계를 통해 TADF 기반의 새로운 단분자 백색 형광체를 개발하고, 분자설계 전략을 제시하였다. 회전 이성질체를 기반으로 이중의 분자내 전하이동을 유도함으로써 백색 발광 특성을 갖는 TADF 형광체를 개발하였다. 광학적, 이론적 계산을 통하여 백색 발광의 근원을 규명하였으며, 이를 이용하여 백색 OLED (CIE x,y 0.35, 0.42, CCT 4949K, CRI 73.9, L_{max} 6457)를 구현하였다.

주요어 : OLED, TADF, 인돌로(3,2-b)인돌, TADF 발광영역 및 색순도 조절, 백색 단분자 TADF 발광체

학 번 : 2014-21437

Contents

Abstract	i
Contents	iii
List of Abbreviations	v
List of Tables	vi
List of Schemes	viii
List of Figures	ix
Chapter 1 서론	1
1.1 OLED	1
1.2 저분자 OLED 발광체의 연구동향	7
1.3 TADF의 개괄	13
1.4 연구목표	20
1.5 참고문헌	23
Chapter 2 IDID 골격구조를 기반으로한 형광체의 설계, 합성 및 OLED의 적용	27
2.1 도입	27
2.2 실험영역	34
2.3 결과 및 논의	46
2.4 결론	68
2.5 참고문헌	69

Chapter 3 비대칭 전자주개 전자받개 형태의 TADF 형광체 :
기능화된 전자받개를 통한 색순도 향상 및 능동
적인 발광파장 조절..... 71

3.1	도입.....	71
3.2	실험영역.....	76
3.3	결과 및 논의.....	83
3.4	결론.....	102
3.5	참고문헌.....	103

Chapter 4 새로운 백색 단분자 TADF 형광체의 설계 전략 및
OLED의 적용..... 104

3.1	도입.....	104
3.2	실험영역.....	108
3.3	결과 및 논의.....	114
3.4	결론.....	133
3.5	참고문헌.....	134

Abstract in English.....136

List of Abbreviations

OLED	organic light emitting diode	유기 발광 다이오드
TADF	thermally activated delayed fluorescence	열적으로 활성화된 지연 형광
IQE	internal quantum efficiency	내부양자효율
EQE	external quantum efficiency	외부양자효율
abPLQY	absolute photoluminescence quantum yield	절대발광수율
DFT	density functional theory	밀도 범함수 이론
TD-DFT	time-dependent density functional theory	시간 의존 밀도 범함수 이론
ICT	intramolecular charge transfer	분자내 전자전이
HOMO	highest occupied molecular orbital	최고 점유 분자 궤도
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	최저 비점유 분자 궤도
TLC	thin layer chromatography	박층 크로마토그래피
RBF	round bottom flask	둥근바닥플라스크
THF	tetrahydrofuran	
FWHM	full width half maximum,	최대반치폭
TCSPC	time-correlated single photon counting	시분해 형광분광기
EL	elecro luminescence	전계발광
CV	cyclic voltammetry	순환전압전류법

List of Tables

Table 1.1	OLED에 사용되는 대표적인 발광 효율.....	6
Table 2.1	DFT 계산을 통하여 얻어진 청색발광체 목적 PhIDNP, PhIDTriP, PhIDPO 의 이론적인 분자 오비탈 결과.....	49
Table 2.2	DFT 계산을 통하여 얻어진 TADF 전자주개 목적 IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 이론적인 분자 오비탈 결과.....	49
Table 2.3	PhIDNP, PhIDTriP, PhIDPO 의 광학적 특성.....	55
Table 2.4	IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 광학적 특성.....	55
Table 2.5	IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 광물리적 특성.....	55
Table 2.6	IDID 유도체의 광전기적, 전기화학적 특성.....	57
Table 2.7	IDID 유도체의 열적 특성.....	62
Table 2.8	PhIDPO 의 유기발광다이오드 소자 특성.....	66
Table 2.9	IDIDSO 와 IDIDBE 의 유기발광다이오드 소자 특성 ...	67
Table 3.1	DFT 계산을 통하여 얻어진 D-A-X형태 TADF 형광체 의 이론적인 분자 오비탈 결과.....	85
Table 3.2	페녹사진 기반 D-A-X 형태 형광체의 광학적 특성	92
Table 3.3	페노사이아진 기반 D-A-X 형태 형광체의 광학적 특 성.....	92
Table 3.4	D-A-X 형태 형광체의 광-물리적 특성.....	95
Table 3.5	D-A-X 형태 형광체의 전기화학적 특성.....	98
Table 3.6	D-A-X 형태 형광체의 OLED 소자 특성.....	101

Table 4.1	DFT 계산을 통하여 얻어진 PTZTRZ 유도체의 quasi-axial, quasi-equatorial의 에너지 차이.....	118
Table 4.2	DFT 계산을 통하여 얻어진 PTZTRZ 유도체의 이론적인 분자 오비탈 결과	118
Table 4.3	PTZTRZ 유도체의 광학적 특성	123
Table 4.4	PTZTRZ 유도체의 광물리적 특성.....	125
Table 4.5	PTZTRZ 유도체의 전기화학적 특성.....	127
Table 4.6	PTZTRZ-m 의 OLED 소자 특성.....	131

List of Schemes

Scheme 1.1	OLED 발광재료의 구조와 명칭	11
Scheme 1.2	다양한 TADF 형광체.....	19
Scheme 1.3	주요분자의 구조와 명칭	22
Scheme 2.1	IDID 의 골격구조.....	30
Scheme 2.2	인돌로[3,2-b]카바졸 및 기존 청색 기반물질의 구조와 명칭.....	30
Scheme 2.3	기존 TADF 전자주개의 구조와 명칭	31
Scheme 2.4	IDID 기반 유도체의 구조와 명칭	31
Scheme 2.5	IDID 기반 전구체의 합성.....	32
Scheme 2.6	청색형광체 목적 IDID 유도체의 합성.....	33
Scheme 2.7	TADF 전자주개 목적 IDID 유도체의 합성.....	33
Scheme 3.1	제안된 D-A-X 형태의 화학적 구조.....	73
Scheme 3.2	D-A-X 형태 유도체의 구조와 명칭	74
Scheme 3.3	D-A-X 형태 유도체의 합성	75
Scheme 4.1	PTZTRZ-p,m,o 의 구조와 명칭	106
Scheme 4.2	PTZTRZ-p,m,o 의 합성	107

List of Figures

Figure 1.1	일반적인 OLED의 소자 구조.....	5
Figure 1.2	OLED 발광재료의 발광 메커니즘 요약.....	12
Figure 1.3	$n-\pi^*$ 전이와 $\pi-\pi^*$ 전이의 비교	18
Figure 1.4	$n-\pi^*$ 전이와 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 ΔE_{ST} 변화 실제 예시 .	18
Figure 1.5	페녹사진과 페노시아진의 에너지 최적화 구조 비 교.....	22
Figure 2.1	(a) 청색발광체 목적 PhIDNP, PhIDTriP, PhIDPO 와 (b) TADF 신규 전자주개 목적 IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 에너지 최적화 구조	48
Figure 2.2	THF 용매하에 얻은 청색발광체 목적 PhIDNP, PhIDTriP, PhIDPO 의 흡광 및 발광 스펙트럼	53
Figure 2.3	Toluene 용매하에 얻은 TADF 신규 전자주개 목적 IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 흡광 및 발광 스펙트럼.	53
Figure 2.4	IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 저온 발광 스펙트럼.	54
Figure 2.5	IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 TCSPC 측정 결과.....	56
Figure 2.6	(a) PhIDNP, PhIDTriP, PhIDPO. (b) IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 순환전류법 측정	59
Figure 2.7	PhIDPO, IDIDSO, IDIDBE 의 UPS측정결과	61
Figure 2.8	IDID 유도체의 TGA측정 결과.....	62
Figure 2.9	공통층의 화학 구조.....	65
Figure 2.10	OLED 소자 구조.....	65
Figure 2.11	(a) PhIDPO 의 IVL 특성 (b) PhIDPO 의 EQE 특성 (c)	

	PhIDPO 의 EL특성	66
Figure 2.12	(A-a) IDIDSO 의 IVL 특성 (A-b) IDIDSO 의 EQE 특성 (A-c) IDIDSO 의 EL특성(B-a) IDIDBE 의 IVL 특성 (B- b) IDIDBE 의 EQE 특성 (B-c) IDIDBE 의 EL특성.....	67
Figure 3.1	D-A-X형태 TADF 형광체의 에너지 최적화 구조.....	84
Figure 3.2	Toluene 용매하에 얻은 페녹사진 전자주개 기반 D-A- X 형태 TADF 형광체의 흡광 스펙트럼	89
Figure 3.3	Toluene 용매하에 얻은 페녹사진 전자주개 기반 D-A- X 형태 TADF 형광체의 발광 스펙트럼	89
Figure 3.4	Toluene 용매하에 얻은 페노시아진 전자주개 기반 D-A-X 형태 TADF 형광체의 흡광 스펙트럼	90
Figure 3.5	Toluene 용매하에 얻은 페노시아진 전자주개 기반 D-A-X 형태 TADF 형광체의 발광 스펙트럼	90
Figure 3.6	페녹사진 전자주개 기반 형광체를 PMMA에 도핑한 필름의 발광 스펙트럼	91
Figure 3.7	페녹사진 전자주개 기반 TADF 발광체의 저온 발광 스펙트럼	91
Figure 3.8	페녹사진 전자주개 기반 D-A-X 형태 TADF 형광체의 TCSPC 측정 결과.....	93
Figure 3.9	페노시아진 전자주개 기반 D-A-X 형태 TADF 형광 체의 TCSPC 측정 결과.....	94
Figure 3.10	Px2BP, PxBPH, PxBPt-BuO, PxBPEO, PTZ2BP, PTZBPH, PTZBPt-BuO 의 순환전류법 측정.....	97
Figure 3.11	공통층의 화학구조.....	100

Figure 3.12	OLED 소자 구조	100
Figure 3.13	(a) D-A-X형태 TADF형광체의 EL 특성. (b) D-A-X형태 TADF형광체의 EQE 특성 (c) D-A-X형태 TADF형광체의 IVL 특성.....	101
Figure 4.1	PTZTRZ-m 유도체의 에너지 최적화 구조	116
Figure 4.2	PTZTRZ-m Potential Energy Surface 다이어그램.....	116
Figure 4.3	PTZTRZ-o 유도체의 에너지 최적화 구조.....	117
Figure 4.4	PTZTRZ-o Potential Energy Surface 다이어그램	117
Figure 4.5	(a) $1 \times 10^{-5}M$ 농도 Toluene 용매하에 PTZTRZ 유도체의 흡광 스펙트럼 (b) 확대된 CT 밴드의 흡광 스펙트럼.....	122
Figure 4.6	PTZTRZ 유도체의 (a) $1 \times 10^{-5}M$ 농도 Toluene 용매상 태 (b) PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 필름 (c) quartz위의 파우더 상태의 필름의 발광스펙트럼.....	122
Figure 4.7	(a) PTZTRZ-p 유도체의 광물리적 현상의 예상 모식도 (b) PTZTRZ-m 유도체의 광물리적 현상의 예상 모식도.....	123
Figure 4.8	PTZTRZ 유도체의 TCSPC 측정 결과. PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정	124
Figure 4.9	PTZTRZ-p, PTZTRZ-m, PTZTRZ-o 의 순환전류법 측정.....	127
Figure 4.10	공통층의 화학구조.....	130
Figure 4.11	OLED 소자 구조	130

Figure 4.12	(a) PTZTRZ-m의 IVL 특성 (b) PTZTRZ-m의 EQE 특성 (c) PTZTRZ-m의 EL 특성.....	131
Figure 4.13	PTZTRZ-m의 백색 발광특성 실제사진.....	132
Figure 4.14	CCT, CRI 표준값	132

Chapter 1. 서론

1.1 OLED

OLED는 1963년에 M. Pope 등이 안트라센 단결정을 이용하여 최초로 연구하였고, 1987년 Eastman Kodak사의 Ching W. Tang 및 Steven Van Slyke에 의하여 발표된 기본 구조의 소자가 높은 효율을 보인 이래로 활발한 연구가 시작되었다.^{1,2}

OLED는 소자의 구동원리 및 특성상 자체발광에 의한 고휘도 및 고효율, 빠른 응답속도, 낮은 구동전력, 높은 색재현율, 넓은 시야각 등의 장점을 가질 뿐만 아니라 초 박형화 및 유연한 디스플레이, 투명한 디스플레이를 구현하는 핵심기술이다.³ 이러한 장점으로 1990년대 이후 상용화가 시작되었고, 기존 디스플레이(LCD, PDP, FED 등)의 한계를 극복할 수 있는 차세대 디스플레이로서 소형 제품에서는 이미 상용화되었을 뿐만 아니라 최근에는 적용 영역을 넓혀 대형TV, 조명, 자동차 디스플레이에서도 빠르게 산업화가 이루어지고 있다.

OLED의 기본적인 발광원리는 LED (light emitting diodes)와 같은 발광의 원리를 갖는다. **Figure 1** 에서와 같이 소자 내에 음극(cathode, 주로 aluminum)에서 주입된 전자와 양극(anode, 주로 indium tin oxide, 이하 ‘ITO’)에서 주입된 정공이 결합함으로써 전기적 여기에 의하여 형성된 여기자(exciton)가 기저상태로 안정화가 되며 그 에너지를 빛으로 방출하는 원리를 이용한 것이다.

OLED의 발광 효율을 나타내는 방법으로는 **Table 1.1**에서와 같이 몇 개의 정의가 있다. 이는 크게 시감효율과 양자효율로 나눌 수 있다. 시감효율은 눈이 인식하는 분광 감도를 기준으로 주관적인 밝기를 제공한다. 광량은 인간의 눈에 의한 분광 감도 (표준 비시감도)를 포함하는데, 시감도는 파장 λ 의 에너지를 눈이 얼마만큼의 밝기로 느끼는가를 나타내는 것으로, 황록 영역에서 최대가 되고 청색과 적색 영역에서 급격히 저하한다. 시감효율은 전력효율과 전류효율로 나뉜다. 일반적으로 디스플레이의 효율을 표현하는 것은 소자로부터 방출된 전체 광량 Φ (luminous flux, [lm])을 인가된 전력 (watt, [W])으로 나눈 값, 즉 전력 효율 n_e [lm/W]이 사용되며, 이는 발광을 완전한 확산 면 광원으로 가정한 경우 휘도계로 측정한 휘도 L [cd/m²]과 소자에 인가한 전력 밀도 P_i [W/m²]로부터 구할 수 있다. 이를 간략하게 유도하면 다음과 같다.

$$\Phi = PK_m \frac{\int F(\lambda)y(\lambda)d\lambda}{\int F(\lambda)d\lambda} \quad (1.1.1)$$

$$P: \text{발광강도} \left(\frac{W}{m^2}\right), \quad K_m: \text{최대시감도 } 683 \left(\frac{lm}{W}\right),$$

$y(\lambda)$: 파장 λ 에서의 상대시감도, $F(\lambda)$: 전 파장역에서 실제 발광스펙트럼의 적분

또한 광원의 표면을 완전확산면으로 가정하면, 휘도 L 은

$$L = \frac{\Phi}{\pi} \quad (1.1.2)$$

이라고 쓸수 있다.

따라서, 전력 효율 (n_e)은

$$n_e = \frac{\Phi}{W} = \pi \frac{L}{P_i} \quad (1.1.3)$$

이라고 나타낼 수 있다.

한편, OLED 소자에서 가장 널리 사용되는 발광효율은 단위 전류 J [A/m^2]당 휘도의 크기를 나타내는 전류효율 n_c [cd/A]이다. 전류효율은 소자의 인가 전압에는 무관하기 때문에 발광 재료 자체의 발광성능을 표현하기에 적합하다. 특히, 같은 발광 재료를 사용하여 적층 구조나 전극 구조의 차이에 따라 전압이 다를 수도 있는데, 이 경우에도 전압 크기에 영향을 받지 않고 재료 간의 성능을 비교할 수가 있다. 이는 식 (1.1.4)와 같이 나타낸다.

$$n_c = \frac{L}{J} \quad (1.1.4)$$

위와 같이 시감효율인 전력효율과 전류효율은 눈이 인식하는 분광 감도를 기준으로 주관적인 밝기를 제시하는 반면, 양자효율은 이론적이고 객관적인 값만을 나타낸다.

양자효율을 나타내는 지표로서 내부양자효율 (internal quantum efficiency, 이하 ‘IQE’) 과 외부양자효율 (external quantum efficiency, 이하 ‘EQE’)이 주로 사용된다. IQE는 발광체에 의해 어느 정도의 빛이 생성되는가를 나타내는 지표로서

$$IQE = \gamma \zeta_{s+t} q \quad (1.1.5)$$

로 나타낼 수 있으며, γ 은 정공과 전자의 캐리어 밸런스, ζ_{s+t} 은 일중항과 삼중항의 생성효율, q 는 절대발광수율 (absolute photoluminescence quantum yield, 이하 ‘PLQY’)이다. 여기에 실제로 생성된 빛이 외부로 방출되며 기판 내에서 반사, 전반, 흡수됨에 따라 줄어드는 빛의 양을 고려한 광 추출효율 η_0 을 고려하면 EQE는

$$EQE \cong \eta_0 \gamma \zeta_{s+t} q \quad (1.1.6)$$

로 기술된다.^{4,5}

일반적으로 캐리어 밸런스 (carrier balance), 여기자의 생성효율, PLQY는 최대 100%, 광 추출 효율은 20%로 알려져 있다. 따라서 OLED의 이론적인 최대 EQE는 20%로 알려져 있었으나, 최근에는 발광체 자체에 새로운 발광메커니즘을 도입하거나, 공진효과, 마이크로 렌즈 어레이, 마이크로 피라미드구조, 회절구조, 광 결정 등에 의한 광 추출효율을 높이는 다양한 방법 등을 통하여 30% 이상의 EQE를 보이는 소자들도 보고되고 있고, 재료 및 소자적 연구가 계속 진행되고 있어 추가적인 효율의 향상이 기대된다.^{6, 7, 8,}

9, 10

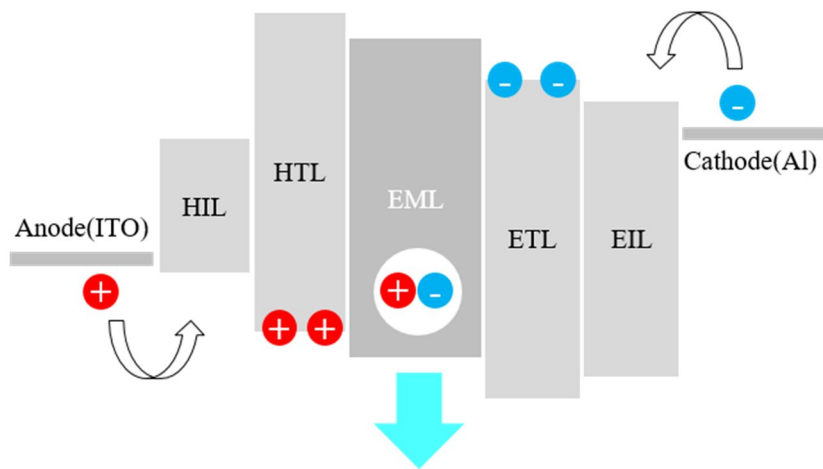


Figure 1.1 일반적인 OLED의 소자 구조

Table 1.1 OLED에 사용되는 대표적인 발광 효율

발광효율		단위	정의
시감효율	전력효율	lm/W	전 광량 / 전력
	전류효율	cd/A	정면 휘도 / 전류 밀도
양자효율	EQE	%	방출 광자 수 / 주입 전자 수
	IQE	%	발생 광자 수 / 주입 전자 수

1.2 저분자 OLED 발광체의 연구동향

OLED 발광재료는 사용되는 유기 발광분자의 크기에 따라 고분자형과 저분자형 재료로 나뉜다.¹¹

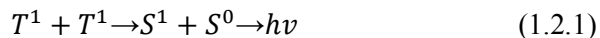
또한, 발광 메커니즘에 따라 형광 (fluorescence)체와 인광 (phosphorescence)체로 나뉜다. **Figure 1.2 (a)** 에서 보는 바와 같이 전기적 여기에 의한 여기자는 양자 통계역학적으로 25% 의 일중항 여기자 (singlet exciton)와 75% 의 삼중항 여기자 (triplet exciton)로 나뉘게 되는데, 이 중 일중항 여기자가 기저상태로 안정화가 되며 내는 빛을 형광이라 하고 삼중항 여기자가 기저상태로 안정화되며 내는 빛을 인광이라 한다.

초기의 OLED는 25%의 일중항 여기자만을 활용하는 형광체를 기반으로 하였으나, 1997년 Stephen R. Forrest 그룹에 의하여 발표된 전이금속 및 란탄족 원소를 포함한 착체가 중원소 효과 (heavy atom effect)에 의해 삼중항에 의한 인광까지 활용함에 따라 최대 IQE 100%를 보이는 인광체가 개발되었다.¹² 이후 Ir(III)착체 기반의 인광체는 고효율 OLED용 발광체로서 각광받아 왔으며, 이를 기반으로 한 상용화가 급격히 이루어졌다. 그러나 빛의 3요소 (적, 녹, 청)중 청색 발광을 하는 인광체는 금속 리간드 전하 이동 (metal to ligand charge transfer)을 통하여 높은 에너지의 청색 발광을 할 때에 발광소광이 일어나는 등의 문제로 인하여 본질적으로 색 순도가 높은 인광체를 구현하기 어려울 뿐만 아니라, 재료의 불안정성으로 인해 수명이 짧아 상용화 하는 데에 어려움이 있으며, 특히 값비싼 전이금속 및 란탄족 원소를 포함한다는

단점을 가지고 있다.^{13, 14, 15} 이러한 원인으로 상용화된 녹색과 적색의 인광체에 비해 청색영역은 이론적 IQE는 비교적 작지만, 색 순도가 높고 수명이 긴 형광체를 기반으로 상용화되었다.

한편, 최근에는 위와 같은 단점을 갖는 인광체를 대신하여 기존의 25%의 일중항 여기자 뿐만 아니라 75%의 삼중항 여기자까지 다양한 메커니즘을 통해 활용하는 형광체들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{16, 17} 본 내용에서 다루는 물질의 구조와 명칭은 **Scheme 1.1**에 명시하였다.

1998년, 일본의 Junji Kido 그룹에서는 Alq3 분자에서 삼중항 삼중항 소멸 (triplet triplet annihilation, 이하 ‘TTA’)현상에 의하여 생성된 일중항을 통해 형광체의 발광효율을 향상시킬 수 있음을 최초로 확인하였다.¹⁸ TTA 현상은 **Figure 1.2 (b)** 에서와 같이 일중항의 약 1/2에 위치하는 삼중항 여기자로부터



의 메커니즘을 통하여 추가적으로 생성된 37.5%의 일중항 여기자를 활용함에 따라 최대 62.5%의 IQE를 가질 수 있다고 알려져 있으며, 파이렌 (pyrene) 등에서 위 현상을 일으키는 것으로 보고 된 바 있다.¹⁹ 한편 TTA는 S_1 의 에너지가 T_1 의 두 배가 아닌 일반적인 경우에 두 개의 삼중항의 여기자가 결합하면서 사라지는 것을 의미하는데, 따라서 인광체에서는 높은 전류밀도에서 삼중항간의 소광에 의해 EQE가 감소하는 원인으로 알려져 있다.²⁰ 위 TTA 메커니즘을 통하여 루브렌 (rubrene)에서 EQE 10%, 안트라센을 기반으로 한 청색 형광체에서 EQE 12%를 보고한바 있다.^{21, 22, 23, 24} 특히 TTA 기반 형광체는 형광체 자체의 장점인 높은

색순도와 안정적인 소자수명을 가져 상용 청색발광체로 사용되는 것으로 알려져 있다.²⁵

2013년, 중국의 Yuguang Ma 그룹에서는 **Figure 1.2 (c)**와 같이 hot exciton process를 통해 IQE를 향상시킬 수 있는 메커니즘

$$T^n \rightarrow S^n \rightarrow S^1 \rightarrow hv \quad (1.2.2)$$

과 분자설계 전략을 제시하였다.²⁶

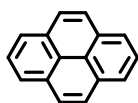
TADF와 TTA와 같이 낮은 여기 상태의 역계간전이(reverse intersystem crossing, 이하 ‘RISC’) 과정을 cold exciton process 라고 정의하며, 높은 여기 상태의 RISC 과정을 hot exciton process 라고 정의한다. Ma 그룹에서는 큰 전이모멘트를 부여하여 높은 형광발광효율을 관장하는 지역적인 여기 상태 (locally excited state)의 여기자 (cold excitons)와 전하이동 (charge transfer)에 의해 약하게 결합하여 높은 여기상태에서 일중항의 수율을 높이는 여기자 (hot excitons)의 상태가 혼성화된 (hybridized local and charge transfer, 이하 HLCT) 형태의 분자 설계 전략을 통해 삼중항 여기자를 활용하는 메커니즘을 제시하였다.²⁷ 이러한 메커니즘의 이론적인 기대 IQE는 100%로, 최근 청색 영역에서 최대 7.8% EQE를 갖는 형광체 (TBPMCEN)가 보고되면서 관심을 받고 있다.²⁸

2012년, 일본의 Chihaya Adachi 그룹에서는 TADF 현상을 이용해 최대 96.5% 의 IQE와 19.3%의 EQE를 갖는 형광체를 보고 하였다. TADF 현상은 조직염색에 많이 사용되는 에오신 (eosin)등에서 발견되는 것으로 알려져 왔으며, OLED에 있어서는 **Figure 1.2 (d)**와 같이 발광체의 일중항과 삼중항의 에너지 준위 차를 최소화하여 중원소 없이 RISC를 열적으로 활성화시켜

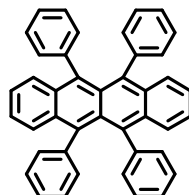
$$T^1 \rightarrow S^1 \rightarrow hv \quad (1.2.3)$$

의 메커니즘을 통하여 75%의 삼중항 여기자를 형광으로 사용할 수 있는 방법으로 100%의 IQE 구현이 가능하다.²⁹

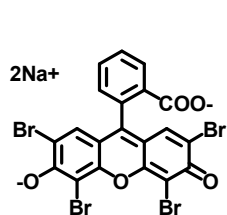
TADF 분야에 있어서는 Adachi 그룹에서 소재기술 분야를 선도하고 있고, 이 현상을 기반으로 적색 (**HAP-3TPA**), 녹색 (**DACT-II**), 그리고 청색 (**DMAC-DPS**)에서 각각 EQE 17.5%, 29.6%, 19.5%를 갖는 형광체를 보고하였다.^{10, 30, 31} 뿐만 아니라, 기존 형광체의 장점인 높은 색 순도 및 발광효율과 TADF 형광체의 장점인 IQE 100%가 동시에 발현 가능한 고 형광 (hyper fluorescence) 소자를 개발하여 고효율 형광 OLED 분야의 연구를 선도하고 있다.³²



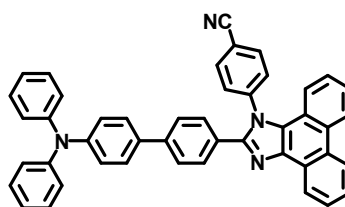
Pyrene



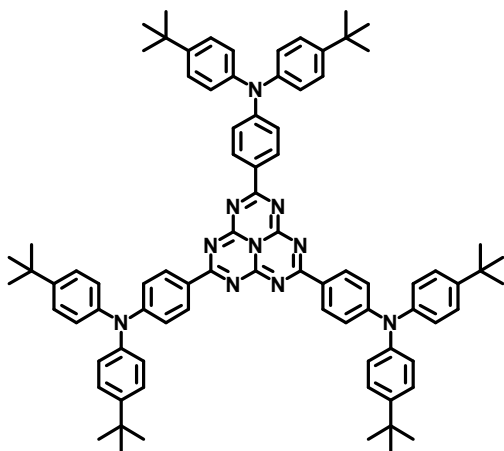
Rubrene



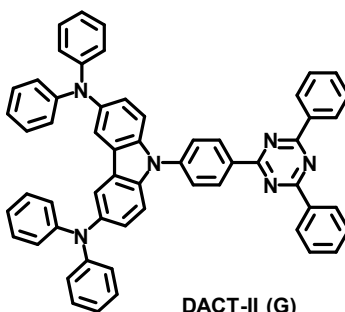
Eosin



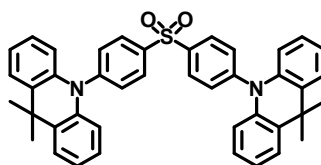
TBPMCN



HAP-3TPA (R)



DACT-II (G)

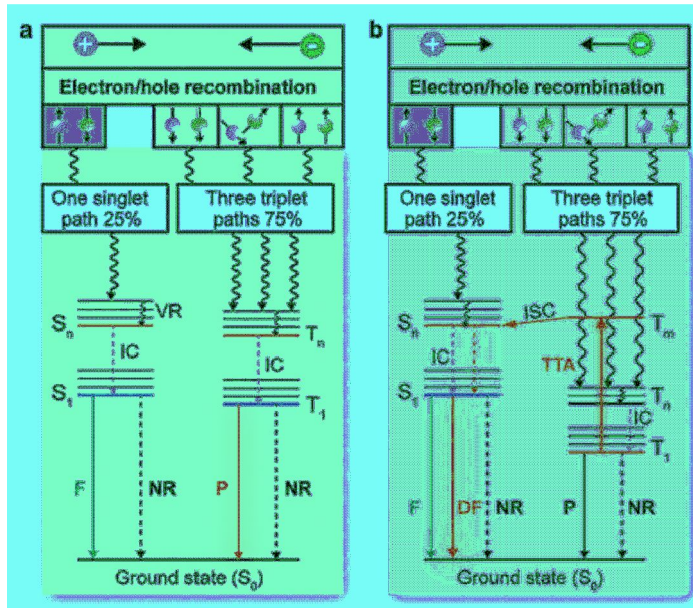


DMAC-DPS (B)

Scheme 1.1 OLED 발광재료의 구조와 명칭 ^{28, 10, 30, 31}

(a) 형광 / 인광

(b) TTA 메커니즘



(c) HLCT 메커니즘

(d) TADF 메커니즘

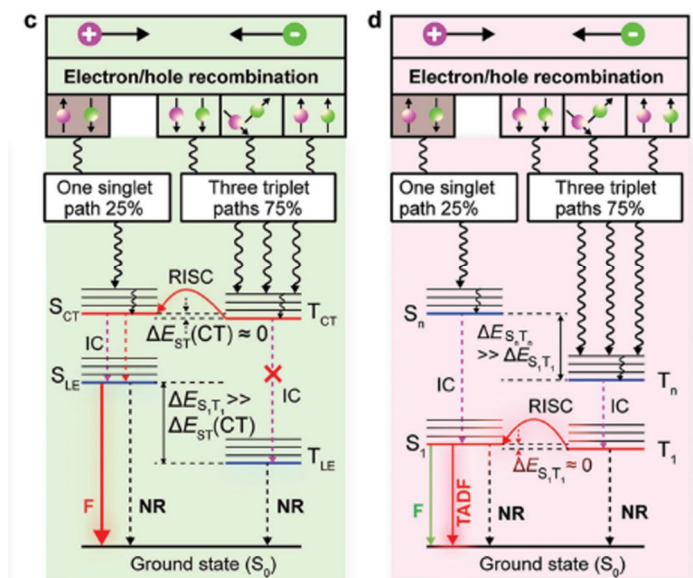


Figure 1.2 OLED 발광재료의 발광 메커니즘 요약 ^{11a}

1.3 TADF 형광체 개괄

TADF 형광체는 분자설계전략이 명확하고, 녹색영역에서 30.7%의 높은 EQE가 보고 된 바 있으며, 종래의 형광체 및 인광체에 준하는 기대되는 소자구동 안정성을 보인바 있다.^{10, 33}

TADF가 일어나기 위하여는 앞서 설명한 바와 같이 분자의 일중항 여기자와 삼중항 여기자간의 에너지 밴드갭 (ΔE_{ST})을 작게 하는 것이 관건인데, 분자 설계에 의하여 ΔE_{ST} 가 작도록 하는 원리는 다음과 같이 설명되고 있다.

양자역학적으로 ΔE_{ST} 는 식 (1.3.1)과 같이 HOMO의 공간적 파동함수 (spatial wavefunction)와 LUMO의 공간적 파동함수와의 교환적분 (J)값의 2배로 표현된다.

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J \quad (1.3.1)$$

여기에서 J 값은 HOMO와 LUMO의 두 상태의 전자 좌표 교환에 의해 생기는 에너지 적분을 말한다. J 값은 다음 식 (1.3.2) 와 같이 표현된다.

$$J = \iint \phi_1^*(r_1)\phi_2(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_1-r_2|} \phi_1(r_1)\phi_2^*(r_2)dr_1dr_2 \quad (1.3.2)$$

ϕ_1 : 바닥상태 파동함수 ϕ_2 : 여기상태 파동함수 e : 전하 ϵ_0 : 유전상수

이 적분은 두 전자간의 반발 상호작용을 나타내고, 이를 구성하는 요소에 바닥상태의 파동함수와 여기상태의 파동함수와의 오비탈의 겹침 적분 (orbital overlap integral)요소가 들어있다. 따라서, 앞에서 정의 내렸던 J 값은 바닥상태와 여기 상태의 파동함수간의 전자구름 오비탈의 겹침 적분과 비례관계에 있음을

말한다.³⁴ 따라서 ΔE_{st} 는 오비탈의 겹침 적분과 비례관계에 있으며, 이것이 TADF를 구현하는 데에 중요한 요소로 작용한다.³⁵

Figure 1.3와 **Figure 1.4**는 이를 직관적으로 이해하기 위해 인용하였다. 포름 알데하이드는 산소의 비공유 전자쌍 (nonbonding electron)에 의해 바닥상태에서 분자에 평행한 방향으로 전자구름이 분포한다. 따라서 포름알데히드가 여기될 때에는 비공유 전자쌍에 의한 분자와 평행한 분자구름을 갖는 바닥상태에서 분자와 직각의 π 공액분자 (π -conjugated molecule)에 의한 전자구름을 갖는 여기상태로 전이를 하게 된다. 이러한 분자의 $n-\pi^*$ 전이는 서로 오비탈의 겹침이 적기 때문에 분자간의 반발이 작아 J 값이 작고, 따라서 ΔE_{st} 가 작다. 한편 벤젠류와 같이 $\pi-\pi^*$ 전이를 하는 물질은 전자구름의 겹침이 커 J 값 및 ΔE_{st} 가 큰 것으로 보인다.³⁶

따라서, TADF물질은 산소의 비공유 전자쌍을 가진 케톤을 포함하는 에오신, 벤조페논류에서 보이는 것으로 잘 알려져 있으며, 이 외에도 포르피린, C70, 여기상태 분자내 양성자 전달 (excited state intramolecular proton transfer) 형광체 등에서도 TADF 현상을 보이는 것으로 보고된바 있다.^{37, 38, 39} 언급한 물질들의 구조와 명칭은 **Scheme 1.2**에 표기하였다.

Adachi 그룹에서는 주석과 포르피린의 금속-유기착체를 기반으로 한 형광체의 TADF 현상을 언급하며, TADF 형광체가 OLED의 효율을 향상시킬 수 있음을 보고하였다.³⁹ 이후 순수하게 유기분자로만 구성된 분자에서도 TADF 현상을 구현하여 당시 형광분자로선 상당히 높은 EQE 4.4%를 보고함으로써 TADF를

기반으로 한 형광체의 고효율 OLED 가능성을 제시하였고, 2012년, 최대 96.5% 의 IQE와 19.3%의 EQE를 갖는 고효율 TADF 형광체를 보고 하면서, TADF 분자의 OLED의 적용가능성과 TADF 형광체 설계 전략을 제시하였다.¹²⁻⁴⁰ 이를 자세히 살펴보면 다음과 같다.

앞서 언급한 바와 같이 작은 ΔE_{st} 를 구현하기 위해서는 바닥상태와 여기상태의 전자구름의 겹침 적분이 적어야 한다. Adachi 그룹에서는 전자주개와 전자받개를 한 분자 내에 구성하여 분자내 전자전이 (intramolecular charge transfer, 이하 ‘ICT’)를 통해 전자구름이 분리배치 되도록 하였고, 전자주개와 전자받개 간의 입체장애를 유도하여 이를 극대화 하였다. ICT를 보이는 TADF 물질은 바닥상태인 최고 점유 분자 궤도 (highest occupied molecular orbital, 이하 ‘HOMO’)에서는 전자구름 오비탈이 전자주개에, 여기상태인 최저 비점유 분자 궤도 (lowest unoccupied molecular orbital, 이하 ‘LUMO’)에서는 전자구름 오비탈이 전자받개에 각각 배치된다. 따라서, 바닥상태와 여기상태의 전자구름의 겹침 적분이 작아 ΔE_{st} 또한 작을 것임을 예상할 수 있다.

한편, 분자의 바닥상태와 여기상태의 전자구름의 겹침이 작은 경우, 분자의 에너지 흡수 및 방출과 연관된 전이 쌍극자 모멘트 (transition dipole moment)가 작아짐에 따라 PLQY가 매우 작아지는 경향이 있다. 이러한 영향으로 기존 TADF 현상을 보이는 벤조페논의 경우 발광특성이 매우 낮았다. 그러나, Adachi 그룹에서 제시된 TADF 분자들은 적절히 조절된 전자구름의 겹침과, 분자의 움직임을 제한함으로써 ΔE_{st} 가 매우 작으면서도 높은 형광을

보였다.

이러한 TADF 물질은 분자 설계만으로는 그 특성을 예측하기 어려우며, 실험적 방법을 통하여 TADF 현상이 보이는지 확인이 필요하다. TADF 분자가 갖는 일반적인 특징은 아래와 같다.

제안된 TADF 분자는 ICT특성을 갖는다. 이러한 CT 발광체는 용매의 극성에 따라 색이 변하는 용매 의존 발색 현상 (solvatochromism)을 보이는 것으로 잘 알려져 있다. CT 발광은 FWHM이 넓고, 비 진동성이며, 통상 용매의 극성에 비례하여 장파장으로 이동하는 특성 (bathochromic shift, 반대 hypsochromic shift)을 가지고 있다.⁴¹

또한, TADF 분자는 보통의 형광체보다 긴 수명 (lifetime)을 갖는 발광특성을 갖는다. 보통의 형광체는 수 나노초 (nano second, [ns])단위의 형광특성을 가지나, 삼중항 여기자를 활용하는 인광체는 마이크로초 (micro second, [μ s])단위 이상의 긴 수명을 갖는다. TADF 분자는 형광체이지만, 삼중항 여기자를 열적으로 활성화하여 활용하므로 보통의 형광체 이상의 긴 수명을 갖는 발광특성이 있고, 온도에 의존하며, ΔE_{ST} 가 작을수록 지연형광의 수명이 짧아지는 경향이 있다.⁴²

한편, TADF 발광은 산소에 의해 형광이 소광될 수 있다. 산소는 바닥상태에서 삼중항 상태를 갖기 때문에 삼중항을 활용하는 TADF 분자는 인광체와 유사하게 활용할 수 있는 삼중항이 산소의 삼중항으로 이동, 소광되어 형광이 감소되는 특징을 갖는다. 따라서 이러한 소광 현상을 막기 위하여 용액상의 산소를 아르곤이나 질소가스로 치환하면, 삼중항을 활용함으로써 형광의

증진이 일어나고, 지연 형광에 의하여 수명이 길어짐을 통해 TADF 현상을 확인할 수 있다.⁴³

마지막으로, ΔE_{st} 를 직접 계산하여 TADF 현상의 가능여부를 판단할 수 있다. ΔE_{st} 를 구하는 다양한 방법들이 제시되었으며, 분자의 파동함수 양자역학을 고려하여 밀도 범함수 이론 (density functional theory, 이하 ‘DFT’)과 시간 의존 밀도 범함수 이론 (time-dependent density functional theory, 이하 ‘TD-DFT’)을 통하여 컴퓨터 계산에 의하여 ΔE_{st} 를 구할 수 있고, 실험적으로는 상온에서의 형광 스펙트럼과 저온에서의 인광 스펙트럼을 비교함으로써 구하는 방법과 Arrhenius plot, berberan santos plot을 통하여 실제적인 활성화 에너지 (activation energy)를 구하는 방법도 있다. 상온 (298K)의 열적 에너지는 0.0256eV 로 알려져 있으며, 이와 유사하거나 이보다 작은 ΔE_{st} 를 갖는 물질의 경우 TADF 현상을 보일 것임을 예상할 수 있다.^{39, 44, 45}

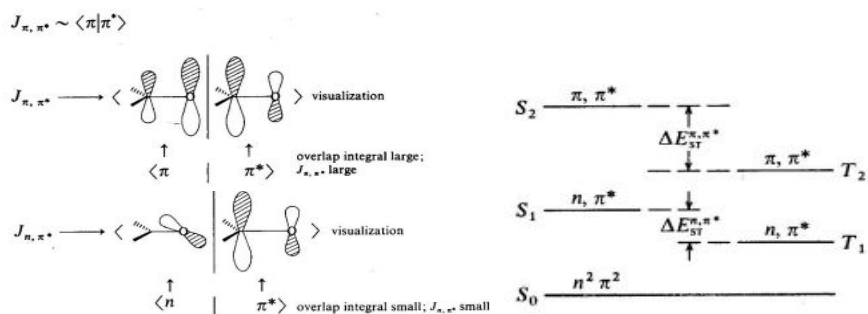


Figure 1.3 $n-\pi^*$ 전이와 $\pi-\pi^*$ 전이의 비교


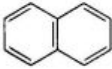
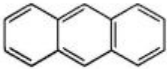
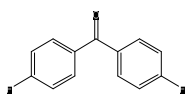
Table 2.1 Singlet-Triplet Splittings		
Molecule	Configuration ($S_1 - T_1$)	$\Delta E (S_1 - T_1)$ in kcal/mole
<chem>CH2=CH2</chem>	π, π^*	70
	π, π^*	40
	π, π^*	35
	π, π^*	30
<chem>CH2=C=O</chem>	n, π^*	10
<chem>(CH3)2C=O</chem>	n, π^*	7
<chem>Ph3C=O</chem>	n, π^*	7

Figure 1.4 $n-\pi^*$ 전이와 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 ΔE_{ST} 변화 실제 예시



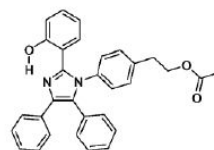
C70

(Δ EST $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$)



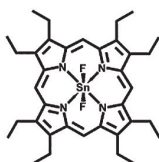
Benzophenone

(Δ EST $\sim 4 \text{ kJ mol}^{-1}$)



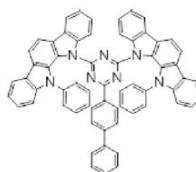
ESIPT molecules

(Δ EST 0.078 eV)



tin(IV) fluoride-porphyrin

(Δ EST $\sim 39 \text{ kJ mol}^{-1}$)



PIC-TRZ

(Δ EST $\sim 0.11 \text{ eV}$)

Scheme 1.2 다양한 TADF 형광체^{37, 38, 39}

1.4 연구목표

위와 같이 최근 학계 및 산업계에서는 앞서 기술한 형광 및 인광기반의 기존 발광체의 한계를 동시에 극복할 수 있는 다양한 메커니즘의 신규 발광체 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히, TADF 현상을 기반으로 하여 이론적 IQE 100%가 구현 가능한 TADF 형광체에 대한 연구가 매우 활발하다. 이러한 배경을 기반으로, 본 연구에서는 OLED용 TADF 기반 신규발광체의 분자 설계 및 합성에 관한 연구를 진행하였다. **Scheme 1.3**에는 본 연구에서 사용한 주요분자들의 구조식과 명칭을 표기하였다.

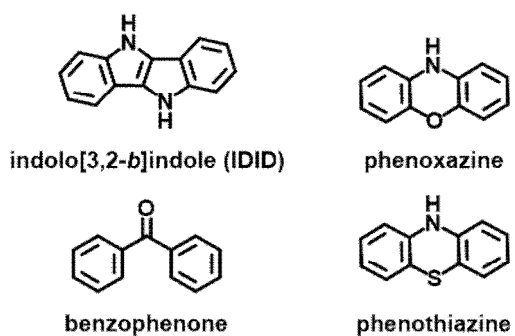
Chapter 2에서는 IDID를 기반으로 신규 TADF 발광체를 개발하는 연구를 진행하였다. IDID는 피롤 (pyrrole)링을 포함하는 중심 대칭의 방향족 물질로서, 강한 전자주개 특성을 가져 정공형 유기반도체로서 우수한 정공수송 특성을 보인 바 있다.^{46, 47, 48} 본 연구에서는 이러한 IDID의 전자주개 특성과 다양한 치환 자리를 갖는 등의 장점에 기반하여 IDID골격구조 기반의 TADF 형광체를 구현하는 연구를 진행하였다. 이를 위한 선행연구로서, IDID 분자가 OLED용 저분자 발광체로의 응용가능성이 있는지 확인하기 위해 IDID기반의 OLED용 형광체 구현에 관한 연구를 동시에 진행하였다.

Chapter 3에서는 새로운 형태의 분자설계를 통하여 TADF 특성을 유지하며, 발광영역을 능동적으로 조절하는 연구를 진행하였다. TADF형광체의 분자설계 전략은 발광영역과 TADF 현상을 능동적이고, 미세하게 조절할 수 없다는 한계점을 가지고 있다.³⁰ 본 연구에서는 TADF 특성을 보이는 기준물질을 토대로 분자의 형태의

변형을 통하여 위와 같은 TADF 형광체의 분자설계상의 한계를 극복하고자 하였다.

Chapter 4에서는 희귀한 이중 발광 특성을 보이는 페노시아진의 특성을 활용하여 신규 발광체를 개발하는 연구를 진행하였다. 페노시아진은 **Figure 1.6**과 같이 황의 큰 원자크기로 인하여 분자자체적으로 꺾인 구조를 가지며 이로 인하여 회전이성질체에 의해 이중 ICT 발광을 하는 것으로 보고 된바 있다.⁴⁹ 본 연구에서는 페노시아진의 이중 ICT 발광을 기반으로 하여, TADF 특성을 갖는 백색 발광체의 개발 및 이를 OLED에 적용하는 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 위와 같은 신규 TADF 형광체의 개발을 통하여 TADF 형광체의 구조 특성간의 관계를 분석하고, 능동적인 분자설계 가이드라인을 정립하고자 하였다.



Scheme 1.3 주요분자의 구조와 명칭

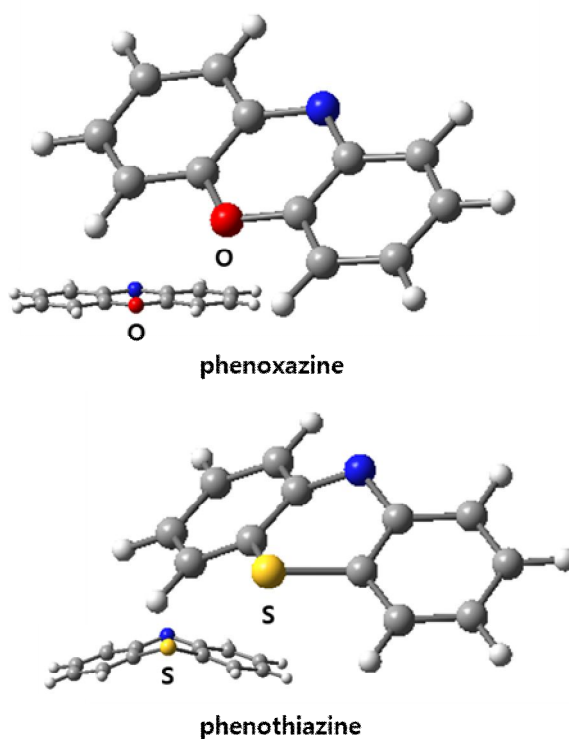


Figure 1.6 페녹사진과 페노시아진의 에너지 최적화 구조 비교

1.5 참고문헌

- 1 M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 38, 2042-2043.
- 2 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **1987**, 51, 913-915.
- 3 T. Tsujimura, W. Zhu, S. Mizukoshi, N. Mori, K. Miwa, S. Ono, Y. Maekawa, K. Kawabe, M. Kohno, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2007**, 38, 84-88.
- 4 t. Tsujimura, 유기 EL 디스플레이 개론 **2013**.
- 5 H. M. Chihaya Adachi, Shizuo Tokito, 유기 EL 디스플레이 기초와 응용 **2010**.
- 6 Y. I. a. A. K. Nakayama, *Opt. Rev.* **1995**, 2 39.
- 7 C. F. Madigan, M.-H. Lu, J. C. Sturm, *Applied Physics Letters* **2000**, 76, 1650-1652.
- 8 Y.-S. Tyan, Y. Rao, J.-S. Wang, R. Kesel, T. R. Cushman, W. J. Begley, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2008**, 39, 933-936.
- 9 S.-Y. Kim, W.-I. Jeong, C. Mayr, Y.-S. Park, K.-H. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, W. Brütting, J.-J. Kim, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 3896-3900.
- 10 H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, *Nat Commun* **2015**, 6, 8476.
- 11 장지근, 유기전자공학 **2006**, 267p.
- 12 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151-154.
- 13 J. R. L. a. R. Joseph, *Principles of fluorescencespectroscopy*, Springer Science & Business Media **2013**.
- 14 F. B. V. Sivasubramaniam, S. Hanning, H. P. Loeb, V. van

- Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf and M. Kreyenschmidt, *J. Fluorine Chem.* **2009**, 130.
- 15 A. H. a. B. K. n. S. Schmidbauer, *Adv. Mater.* **2013**, 25.
 - 16 W.-C. Chen, C.-S. Lee, Q.-X. Tong, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 10957-10963.
 - 17 Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv Mater* **2014**, 26, 7931-7958.
 - 18 J. Kido, Y. Iizumi, *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 2721-2723.
 - 19 J. B. Birks, *Journal of Physical Chemistry C* **1963**, vol. 67, pp. 2199-2200.
 - 20 B. J, *Photophysics of aromatics molecules* **1970**.
 - 21 B. H. Wallikewitz, D. Kabra, S. Gélinas, R. H. Friend, *Physical Review B* **2012**, 85, 045209.
 - 22 S. Sinha, C. Rothe, R. Güntner, U. Scherf, A. P. Monkman, *Physical Review Letters* **2003**, 90, 127402.
 - 23 C.-J. Chiang, A. Kimyonok, M. K. Etherington, G. C. Griffiths, V. Jankus, F. Turksay, A. P. Monkman, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 739-746.
 - 24 J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, J. Kido, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, Ahead of Print.
 - 25 D. Y. Kondakov, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **2015**, 373.
 - 26 D. Hu, L. Yao, B. Yang, Y. Ma, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **2015**, 373.
 - 27 Y. Pan, W. Li, S. Zhang, L. Yao, C. Gu, H. Xu, B. Yang, Y. Ma, *Advanced Optical Materials* **2014**, 2, 510-515.
 - 28 S. Zhang, L. Yao, Q. Peng, W. Li, Y. Pan, R. Xiao, Y. Gao, C. Gu, Z. Wang, P. Lu, F. Li, S. Su, B. Yang, Y. Ma, *Advanced Functional Materials* **2015**, 25, 1755-1762.
 - 29 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature (London, U. K.)* **2012**, 49, 234-238.

- 30 Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat Photon* **2014**, 8, 326-332.
- 31 J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi, *Adv Mater* **2013**, 25, 3319-3323.
- 32 H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi, *Nat Commun* **2014**, 5.
- 33 H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata, C. Adachi, *Sci. Rep.* **2013**, 3.
- 34 세화 편집부, *화학 대사전* **2001**.
- 35 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, CA **1991**, p. 91.
- 36 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry* (Benjamin Cummings) **1978**, 98-100p.
- 37 C. Baleizao, M. N. Berberan-Santos, *Ann N Y Acad Sci* **2008**, 1130, 224-234.
- 38 S. Park, O.-H. Kwon, Y.-S. Lee, D.-J. Jang, S. Y. Park, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 9649-9653.
- 39 A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Advanced Materials* **2009**, 21, 4802-4806.
- 40 A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Applied Physics Letters* **2011**, 98, -.
- 41 T. Serevicius, T. Nakagawa, M. C. Kuo, S. H. Cheng, K. T. Wong, C. H. Chang, R. C. Kwong, S. Xia, C. Adachi, *Phys Chem Chem Phys* **2013**, 15, 15850-15855.
- 42 B. Li, H. Nomura, H. Miyazaki, Q. Zhang, K. Yoshida, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera, C. Adachi, *Chemistry Letters* **2014**, 43, 319-321.
- 43 G. Mehes, H. Nomura, Q. Zhang, T. Nakagawa, C. Adachi, *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, 51, 11311-11315.
- 44 S. Huang, Q. Zhang, Y. Shiota, T. Nakagawa, K. Kuwabara, K.

- Yoshizawa, C. Adachi, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 3872-3877.
- 45 M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 9391-9394.
- 46 K. K. Youngeup Jin, Suhee Song, Jinwoo Kim, Jaehong Kim, Sung Heum Park,[†] Kwanghee Lee,[†] and Hongsuk Suh*, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*.
- 47 Z. R. Owczarczyk, W. A. Braunecker, A. Garcia, R. Larsen, A. M. Nardes, N. Kopidakis, D. S. Ginley, D. C. Olson, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1350-1360.
- 48 I. Cho, S. K. Park, B. Kang, J. W. Chung, J. H. Kim, K. Cho, S. Y. Park, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 2966-2973.
- 49 H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 15985-15994.

Chapter 2. IDID 골격구조를 기반으로 한

형광체의 설계, 합성 및 OLED의 적용

2.1 도입

OLED는 소자의 구동원리 특성상 자체발광에 의한 고 휘도 및 고 효율, 빠른 응답속도, 낮은 구동 전력, 높은 색 재현율, 넓은 시야각 등의 장점을 가져 소형 제품에서는 이미 상용화되었을 뿐만 아니라 최근에는 적용 영역을 넓혀 대형TV, 조명 뿐만 아니라 매우 큰 열적 안정성을 요구하는 자동차 디스플레이 등에서도 빠르게 산업화가 이루어지고 있다.¹

OLED의 발광재료에 있어 최대 100%의 IQE를 가지는 인광체가 고효율 OLED 발광체로서 각광받고 있지만, 상용화된 녹색과 적색 인광체에 비해 청색 인광체는 높은 에너지의 청색 발광을 할 때에 발광소광이 일어나는 등의 문제로 인하여 본질적으로 색순도가 높은 인광체를 구현하기 어려울 뿐만 아니라, 재료의 불안정성으로 인해 수명이 짧아 상용화 하는데에 어려움이 있다. 따라서, 청색 발광체는 형광체를 기반으로 상용화되었으며, 이러한 배경으로 색순도와 효율이 높으며, 안정성이 좋은 신규 청색 형광체에 대한 연구가 여전히 활발하다.^{2,3,4,5}

한편, 네 개의 방향족 고리가 결합된 구조체인 IDID는 유기트랜지스터, 유기태양전지 등 유기반도체 분야에서 좋은 전기적 특성을 보인바 있다.^{6,7} 뿐만 아니라, **Scheme 2.1**에서 보는 바 같이

화학 반응 측면에서 분자의 다양한 위치에 (N-, 2-, 7-, 3-, 그리고 8-) 화학 결합이 가능하기 때문에 다양한 기능단의 치환 위치의 변화를 통해 전기적 커플링 (electronic coupling)의 효과적인 제어가 가능하다는 장점을 갖는다.

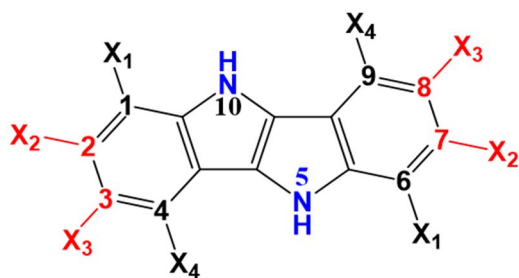
본 연구에서는 IDID가 유사한 구조체이자 OLED 발광체로 적용된바 있는 인돌로[3,2-b]카바졸 (indolo[3,2-b]carbazole) 보다는 공액 길이가 짧고, 기존 청색형광체 기반물질로 잘 알려진 안트라센이나 파이렌과 유사한 공액길이를 가져 3 eV 이상의 큰 에너지 밴드갭 (energy bandgap)을 갖는 청색 형광체임에도 불구하고, 저분자 OLED 형광체로서 적용된바가 없었다는 것에 착안, 이를 청색 형광체의 신규 기반물질로 적용하기 위한 연구를 진행하였다.⁸ **Scheme 2.2**에는 인돌로[3,2-b]카바졸, 안트라센, 파이렌의 화학구조와 이름을 표기하였다.

기초적인 IDID의 OLED 청색발광체 적용가능성을 파악하기 위한 분자설계 전략으로써, IDID의 N- 위치는 열적 안정성과 적절한 용해도를 부여하기 위하여 페닐기로 고정하고, π 공액을 끊어주는 3번과 8번 위치에 다양한 유도체를 유도함으로써 분자 자체의 청색형광을 유지하면서, 에너지 레벨을 조절하는 방향으로 신규 유도체들을 합성하였다. 분자는 **PhIDNP**, **PhIDTriP**, **PhIDPO**의 순서대로 이전에 합성된 물질의 피드백을 통해 설계 및 합성되었다. **PhIDNP**는 IDID 유도체의 기본적인 특성을 살펴보고자, 가장 간단한 유도체인 naphthyl기를 기반으로 하여 분자를 설계 하였고, **PhIDTriP** IDID 골격 기반 자체의 독립화된 발광특성을 유지하고자 부피가 큰 유도체인 terphenyl기를 도입하였다. 또한 IDID의 강한

전자주개 특성으로 인한 높은 HOMO 준위를 안정화하고자, 부피가 크고, 전자받개의 특성이 있는 diphenyl phosphine oxide기를 도입하였다. IDID 골격 기반 유도체의 자세한 구조식과 명칭은 **Scheme 2.4**의 좌측에 정리하였다.

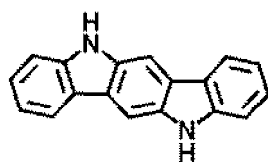
한편, 최근에는 TADF 형광체 대한 연구가 활발하다. 이를 구현하기 위한 방법으로는 ΔE_{st} 를 매우 작게 줄이는 것이 관건인데, 이 차이는 분자의 바닥상태와 여기상태의 전자구름의 오비탈 겹침에 비례한다.^{9, 10} Chihaya Adachi 그룹에서는 전자주개와 전자받개 그룹을 한 분자 내에 구성하여 ICT를 통해 전자구름이 분리배치 되도록 하고, 이를 통해 ΔE_{st} 를 작게 함으로써 TADF 현상을 구현하는 분자 설계 전략을 제시하였다. 최근에는, 이 현상을 기반으로 적색, 녹색, 그리고 청색 에서 각각 17.5%, 29.6%, 19.5%의 외부양자효율을 보고하였다.^{9, 11, 12, 13}

한편, IDID는 **Scheme 2.3**과 같이 기존 TADF 전자주개로 잘 알려진 물질과 유사하게 피롤링 두 개가 직접 결합되어있어 강한 전자주개 특성을 가지고 있으며, 질소 원소의 비공유 전자쌍에 의해 $n-\pi^*$ 전이가 가능하다.¹⁴ 본 연구에서는 이러한 IDID의 전자주개 특성에 기반하여, IDID의 한쪽의 N위치를 페닐기로 고정하여 일반적인 전자주개와 같은 형태로 합성, TADF의 신규 전자주개로서의 가능성이 있는지에 대한 연구를 동시에 진행하였다. 목적으로 한 IDID 유도체는 전자받개 세기가 서로 다른 TADF 전자받개를 기반으로 IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN의 세가지 물질을 설계하였다. IDID 골격 기반 유도체의 자세한 구조식과 명칭은 **Scheme 2.4**의 우측에 정리하였다.



indolo[3,2-b]indole (IDID)

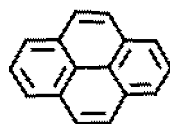
Scheme 2.1 IDID의 골격구조



indolo[3,2-b]carbazole

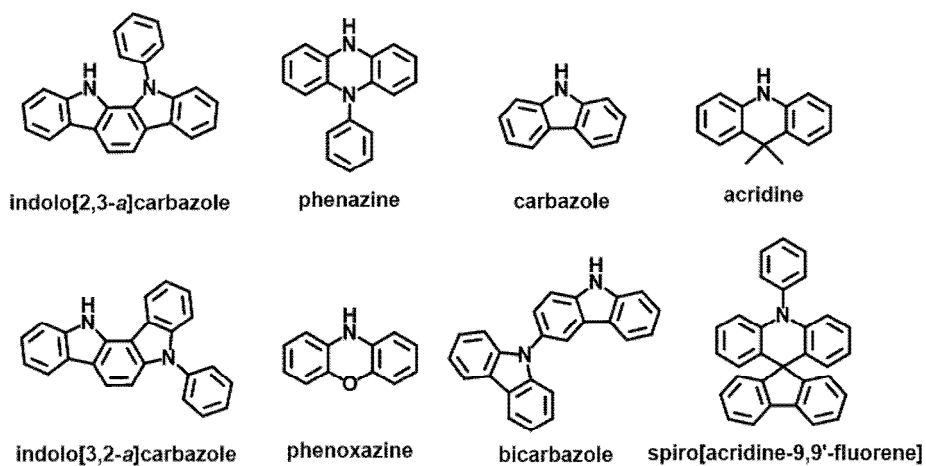


anthracene

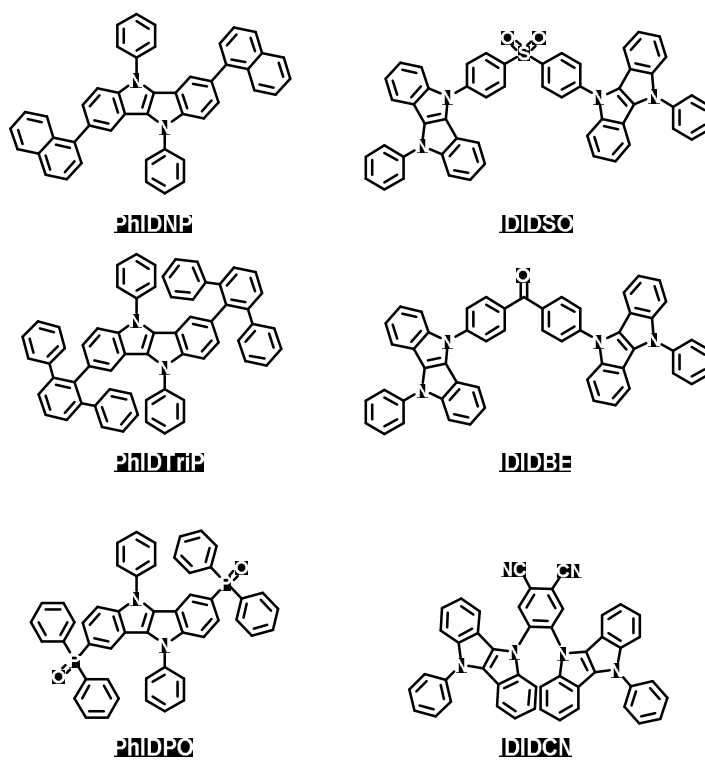


pyrene

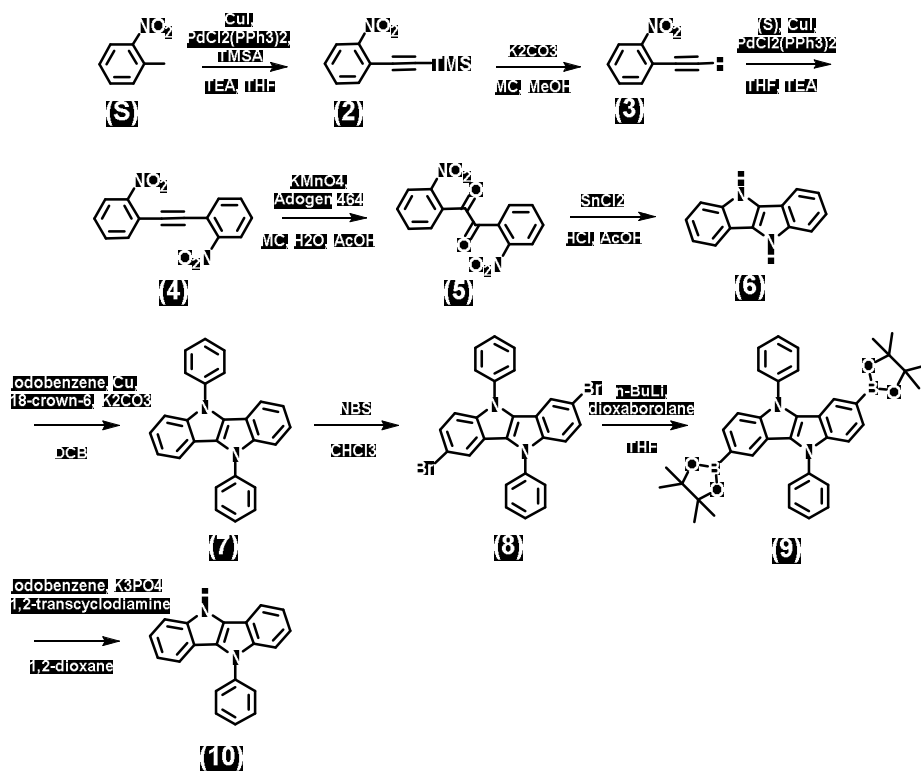
Scheme 2.2 인돌로[3,2-b]카바줄 및
기존 청색 기반물질의 구조와 명칭



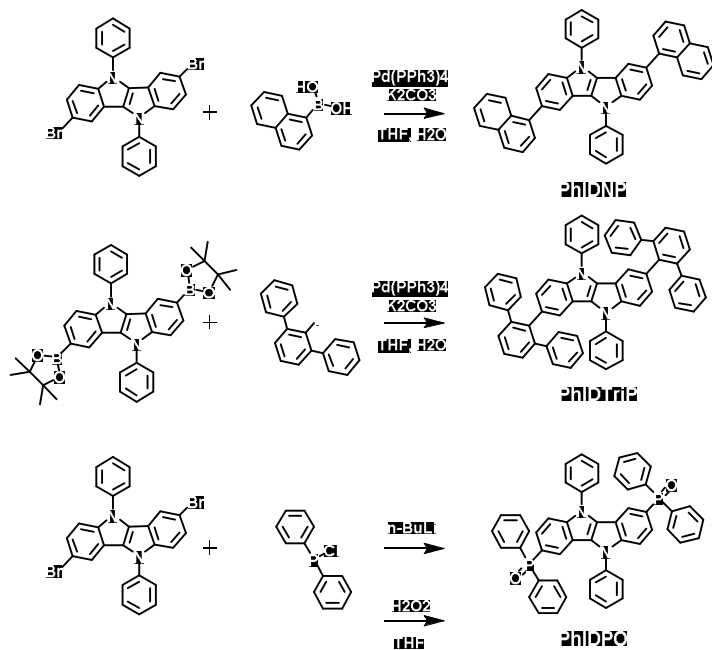
Scheme 2.3 기존 TADF 전자주개의 구조와 명칭



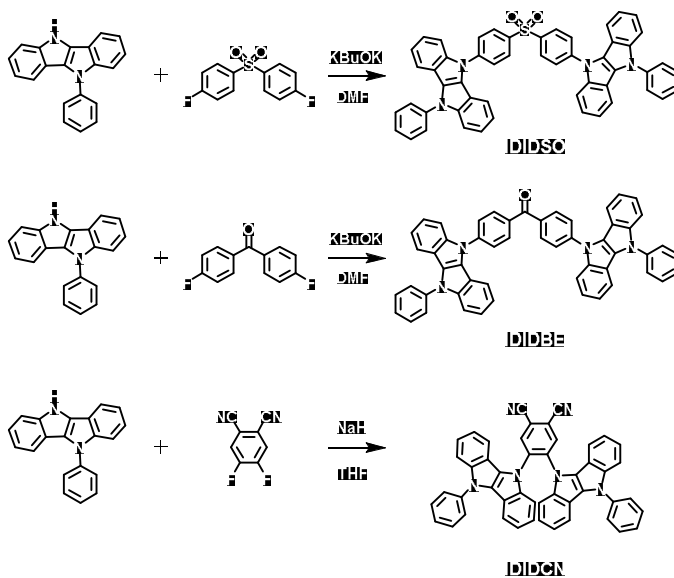
Scheme 2.4 IDID 기반 유도체의 구조와 명칭



Scheme 2.5 IDID 기반 전구체의 합성



Scheme 2.6 청색형광체 목적 IDID 유도체의 합성



Scheme 2.7 TADF 전자주개 목적 IDID 유도체의 합성

2.2 실험

2.2.1 합성

별도의 언급이 없는 한 시약은 Aldrich, TCI, Alfa Aesar 등의 업체를 통해 구매하여 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 박층 크로마토그래피 (thin layer chromatography, 이하 ‘TLC’)를 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV램프의 254, 365nm 빛을 이용해 확인하였다. 중간체의 최종물질인 5-phenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole (Scheme 2-5. 10)은 Scheme 2-5의 합성루트에 따라 합성하였다.

trimethyl((2-nitrophenyl)ethynyl)silane (2)의 합성:

1-bromo-2-nitrobenzene (S, 19 g, 44.20 mmol), copper(I)iodide (0.842 g, 4.42 mmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichloride (1.55 g, 2.21 mmol), 을 둥근바닥플라스크 (round bottom flask, 이하 ‘RBF’)에 넣고, Argon 분위기 하에 tetrahydrofuran (이하 ‘THF’, 60 mL)을 넣어 녹인다. trimethylsilylacetylene (4.34 g, 44.2 mmol) 와 trimethylamine (10mL) 을 넣은 후, 혼합물을 50 °C에서 반응한다. 3시간 후, 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 (ethyl acetate/n-hexane 1.9, v/v) 갈색 오일 화합물 (2) 을 얻었다. (8.022 g, 82.6%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.01 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H),

7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 0.29 (s, 9H).

1-ethynyl-2-nitrobenzene (3)의 합성: 화합물 2 (8.022 g, 36.6 mmol)와 K_2CO_3 (5.56g 40.2 mmol)을 methanol (20 mL), methylene chloride (DCM, 80 mL) 에 넣어 녹인 후 상온에서 교반한다. 5시간 후, 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 DCM으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 (ethyl acetate/n-hexane 1.5, v/v) 갈색의 파우더 화합물 (3)을 얻었다. (5.05 g, 83.3%). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.06 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.51 (s, 1H).

1,2-bis(2-nitrophenyl)ethyne (4)의 합성: 화합물 4는 화합물 3을 사용하여 화합물2와 같은 방법으로 합성하였다. 1-bromo-2-nitrobenzene (S, 7.76g, 34.3 mmol), 화합물 2 (5.05g, 34.3 mmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichloride (1.20 g, 1.72 mmol), copper(I)iodide (0.65 g, 3.43 mmol)을 Argon 분위기 하에 THF 60 mL에 넣어 녹인다. trimethylamine (10mL) 을 넣은 후, 혼합물을 50 °C에서 반응한다. 3시간 후, 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (ethyl acetate/ $CHCl_3$ 1.19, v/v) methanol로 washing하여 갈색의 화합물 (4)

을 얻었다. (10.36, 76.54%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.15 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.66 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.54 (t, J = 7.5 Hz, 2H).

1-2-bis(2-nitrophenyl)ethane-1,2-dione (5)의 합성 : potassium permanganate (18.31 g, 38.6 mmol), Adogen 464 (catalytic amount), distilled H_2O (75 mL), DCM (100 mL), acetic acid (3.75 mL) 를 RBF에 넣어 Argon 분위기화 한 후 화합물 4 (10.36 g, 38.6 mmol) 을 넣어 50 °C 에서 환류반응한다. 5시간 후, NaHSO_3 를 사용하여 순차적으로 decolorizing한다. 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 DCM으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후, methanol로 washing하여 노랑색 결정형의 화합물 (5) 을 얻었다. (6.58 g, 76.55 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.30 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.89 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.76 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 6Hz, 2H).

5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole (6)의 합성: Tin Chloride (62.34g, 329 mmol)를 acetic acid (120 mL)와 1 N HCl (40 mL) 으로 녹인 용액을 화합물 5 (1.237 g, 4.121 mmol)가 acetic acid (60 mL)에 녹은 용액에 넣어 80 °C에서 5시간동안 환류 반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, NaOH 과포화 용액을 이용하여 중상으로

중화한다. 중화된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 EA로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (ethyl acetate/n-hexane 1.1, v/v) CHCl₃와 MeOH으로 washing하여 갈색의 화합물 (6) 을 얻었다. (2.5 g, 55.3%). ¹H-NMR (300 MHz, Acetone-*d*₆, δ): 10.26 (s, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.19 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 7.09 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H).

5,10-diphenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indole (7)의 합성: 화합물 6(1.8g, 8.73mmol), copper powder(1.67g, 26.2 mmol), 18-Crown 6-Ether(0.461g, 1.75mmol) Potassium carbonate (6.03g 43.6mmol) 을 RBF에 넣어 Argon 분위기화 한 후 iodobenzene (5.34g, 26.2 mmol)과 1,2-Dichlorobenzene (DCB, 120 mL)을 넣어 녹인후 180 °C 에서 환류반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, methanol을 과량 넣어 재침전 후 filter한다. 얻어진 고체를 CHCl₃에 녹여 CHCl₃ 단독 용리액에 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 MeOH으로 washing하여 흰색의 파우더 화합물 (7) 을 얻었다. (3.06 g, 97.8%). ¹H NMR (300 MHz, THF) δ 7.82 – 7.74 (m, 2H), 7.72 – 7.63 (m, 2H), 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.49 (dd, *J* = 14.9, 7.6 Hz, 2H), 7.20 (ddd, *J* = 8.4, 7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.11 – 7.01 (m, 1H).

3,8-dibromo-5,10-diphenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indole (8)의 합성:

화합물 7(2.36g, 6.58mmol)을 CHCl₃ 120ml에 녹인 후, N-Bromosuccinimide(NBS, 2.40g, 13.5mmol)을 dropwise 방법으로 넣어 천천히 반응한다. 2시간 후, 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 CHCl₃으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 CHCl₃ 단독 용리액에 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 흰색의 파우더 화합물 (8)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, THF) δ 7.80 – 7.63 (m, 5H), 7.61 – 7.46 (m, 1H), 7.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 8.5, 1.7 Hz, 1H).

5,10-diphenyl-3,8-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole (9)의 합성: 화합물 8(500mg, 0.97mmol)을 RBF에 넣은 후, distilled THF 50ml에 녹인다. 드라이아이스를 이용하여 77K으로 온도를 내린 후, 1.5M n-Butyllithium solution(1.81ml 2.91mmol) dropwise 방법으로 넣어 천천히 반응한다. 1시간 후, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(0.45ml, 2.91mmol) 을 넣은 후 상온으로 천천히 온도를 올린다. 완료된 반응물을 brine(300 mL)에 넣어 CHCl₃으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 (DCM/n-hexane 1.4, v/v) 흰색의 파우더 화합물 (9)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, THF) δ 8.01 (s, 1H), 7.77 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.69 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.54 – 7.46 (m, 3H), 1.31 (s, 12H).

5-phenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole (10)의 합성: 화합물 6(5.31g, 25.7mmol), copper iodide(1.67g, 26.2 mmol), Potassium phosphate tribasic (5.46g, 25.7 mmol)을 RBF에 넣어 Argon 분위기화 한 후 iodobenzene (5.25g, 25.7 mmol)과 Trans-1,2-Cyclohexanediamine (2.94ml, 25.7mmol)을 넣은 후 120 °C 에서 2일간 환류반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, CHCl₃ 과량을 더하여 드라이기를 사용하여 가열한 후 멤브레인 필터한다. 내려온 물질을 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 Acetone을 이용하여 다시 필터한다. 내려온 물질을 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후, 농축된 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (ethyl acetate/CHCl₃/n-hexane 0.2/4/6, v/v) ethanol로 washing하여 분홍색의 파우더 화합물 (10) 을 얻었다. (2.06 g, 28.6%). ¹H NMR (300 MHz, THF) δ 10.42 (s, 1H), 7.80 – 7.70 (m, 3H), 7.61 (dd, *J* = 13.1, 5.1 Hz, 3H), 7.50 – 7.36 (m, 3H), 7.23 – 7.08 (m, 3H), 6.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H).

3,8-di(naphthalen-1-yl)-5,10-diphenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole (PhIDNP)의 합성: 화합물 8(1.5g, 2.91mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)(0.335mg, 0.29mmol) 1-naphthylboronic acid (1.05g, 2.1 mmol)에 Potassium carbonate (2N aqueous solution 15ml)와 THF 30ml을 넣어 녹인후 Argon 분위기화 한 후 75 °C 에서 1일간 환류반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, CHCl₃ 단독 용리액에 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를

통하여 정제한 후 EA를 이용하여 재결정하여 흰노랑색의 파우더 화합물(PhIDNP)를 얻었다. (700mg. 39%). ^1H NMR (300 MHz, THF) δ 7.97 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 7.85 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.66 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 7.55 – 7.34 (m, 5H), 7.26 (d, J = 8.2 Hz, 1H). HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_2$: 610.76, found: 610.24. Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_2$: C, 90.46; H, 4.95; N, 4.59; found: C 90.57, H 4.76, N 4.62.

3,8-di([1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)-5,10-diphenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole (PhIDTriP)의 합성: 화합물 9(0.15g, 0.25mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)(0.184mg, 0.52mmol) 2'-iodo-1,1':3',1''-terphenyl (0.183g, 0.52mmol)에 Potassium carbonate (2N aqueous solution 15ml)와 THF 30ml을 넣어 녹인후 Argon 분위기화 한 후 75 °C 에서 1일간 환류반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, CHCl_3 단독 용리액에 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 EA를 이용하여 재결정하여 흰노랑색의 파우더 화합물(PhIDTriP)를 얻었다. (120mg. 59%). ^1H NMR (300 MHz, THF) δ 7.50 – 7.35 (m, 5H), 7.30 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.19 – 6.99 (m, 14H), 6.56 (d, J = 8.2 Hz, 1H). HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{N}_2$: 815.03, found: 814.33.

(5,10-diphenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole-3,8-

diyl)bis(diphenylphosphine oxide) (PhIDPO)의 합성: 화합물 8(2.2g, 4.26mmol)을 RBF에 넣은 후, distilled THF 120ml에 녹인다. 드라이아이스를 이용하여 77K으로 온도를 내린 후, 1.5M n-Butyllithium solution(6.65ml 10.7mmol) dropwise 방법으로 넣어 천천히 반응한다. 1시간 후, chlorodiphenylphosphane (1.96ml, 10.7mmol) 을 넣은 후 상온으로 천천히 온도를 올린다. 1일 후, 반응물에 methanol을 넣어 반응을 종료하고, 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 methanol을 사용하여 washing후 필터한후, 얻어진 물질을 THF 50ml hydrogen peroxide (10ml)에 녹여 반응한다. 1일 후, 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (THF/n-hexane, 1.4 v/v) CHCl₃와 n-hexane을 이용, 재침전하여 흰노랑색의 파우더 화합물 (PhIDPO)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, THF) δ 8.21 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H), 7.82 – 7.60 (m, 10H), 7.56 – 7.38 (m, 8H), 7.33 – 7.23 (m, 1H). HRMS(FAB, *m/z*): Calcd for C₅₀H₃₆N₂O₂P₂ : 758.23, found: 759.23. Elem. Anal. Calcd. for C₅₀H₃₆N₂O₂P₂ : C, 79.14; H, 4.78; N, 3.69; O, 4.22 ; P, 8.16 found: C 79.01, H 4.79, N 3.63, O 4.30.

10,10'-(sulfonylbis(4,1-phenylene))bis(5-phenyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indole) (IDIDSO)의 합성: 화합물 10(0.699g 2.48mmol), NaH(0.238g, 9.9mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled DMF 20ml에 녹여 30분동안 교반한다. 4,4'-sulfonylbis(fluorobenzene)(0.315g, 1.24mmol)을 distilled DMF(10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한 후 110°C 에서 1일

동안 반응한다. 완료된 반응물 acetone, THF로 washing 한후 승화정제를 통하여 흰노랑색의 파우더 화합물 (IDIDSO)을 얻었다. (0.62g, 64.2%) ^1H NMR (300 MHz, THF) δ 8.41 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 5.1 Hz, 3H), 7.67 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 2H), 7.48 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.11 (t, J = 7.2 Hz, 2H). HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: 778.93, found: 778.24. Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C, 80.18; H, 4.40; N, 7.19; O, 4.11; S, 4.12 found: C 59.94, H 3.46, N 5.57 S: 3.47.

bis(4-(10-phenylindolo[3,2-b]indol-5(10H)-yl)phenyl)methanone

(IDIDBE)의 합성: 화합물 10(0.243g 0.92mmol), potassium tertiary butoxide(0.205g, 1.83mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled DMF 20ml에 녹여 30분동안 교반한다. bis(4-fluorophenyl)-methanone (0.1g, 0.46mmol)을 distilled DMF(10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한 후 110°C 에서 1일 동안 반응한다. 완료된 반응물 MeOH로 washing 한후 EA로 재결정하여 노랑색의 파우더 화합물 (IDIDBE)을 얻었다. (0.25g, 74.6%) ^1H NMR (300 MHz, THF) δ 8.30 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 7.68 (t, J = 7.7 Hz, 3H), 7.60 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.25 (dd, J = 17.6, 8.0 Hz, 2H), 7.18 – 7.07 (m, 2H). HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}$: 742.88, found:742.27. $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$: 758.23, found: 759.23. Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}$: C, 85.69; H, 4.61; N, 7.54; O, 2.15; found: C 85.64, H 4.62, N 7.60, O 2.04.

4,5-bis(10-phenylindolo[3,2-b]indol-5(10H)-yl)phthalonitrile

(IDIDCN)의 합성: 화합물 10 (0.5g 1.77mmol), NaH(0.05g, 2.13mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled THF 20ml에 녹여 30분동안 교반한다. 4,5-difluorophthalonitrile(0.116g, 0.71mmol)을 distilled THF(10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한 후 상온 에서 5시간 동안 반응한다. 완료된 반응물의 용매를 증발기를 이용하여 제거한다. 농축된 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (CHCl₃/n-hexane, 1/1 v/v) acetone와 n-hexane을 이용, 재침전하여 붉은색의 파우더 화합물 (IDIDCN)을 얻었다. (0.30g, 61.6%) ¹H NMR (300 MHz, THF) δ 8.80 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 7.81 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.68 – 7.59 (m, 5H), 7.51 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H), 7.45 – 7.25 (m, 7H), 7.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.03 – 6.88 (m, 3H), 6.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.69 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.55 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.41 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H). HRMS(FAB, *m/z*): Calcd for C₄₈H₂₈N₆ : 688.79, found:688.24. Elem. Anal. Calcd. for C₄₈H₂₈N₆ : C, 83.70; H, 4.10; N, 12.20; found: C 83.73, H 4.20, N 12.07.

2.2.2 물질 특성 평가

합성은 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카겔 60G (입자의 크기: 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 반응의 중간체는 Bruker AVANCE-300 ^1H -NMR spectrometer을 통하여 확인하고, 최종물질은 300MHz ^1H -NMR, 원소분석기(elemental analysis), 기체 크로마토그래피 질량분석(gas chromatography mass)을 통하여 최종 확인하였다. DFT 및 TD-DFT 계산은 (basis set: B3LYP 6-31G d, p) 3D chemdraw을 통해 mol2파일을 만든 후, Gaussian 09 package를 통해 이루어졌다. 흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC를 사용하여 250부터 700nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼은 Varian, Cary Eclipse을 사용하였다. PLQY는 PTI QuantaMaster 40 spectrofluorometer를 사용하여 측정하였다. 저온 발광 스펙트럼은 Jasco사의 FP-6500를 사용하였고, 액체질소를 사용하여 77K의 저온에서 인광모드를 사용하여 15ms 이후의 인광을 측정하였다. 순환전압전류법을 이용한 실험은 Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat Model 273A 을 사용하여 측정하였다. Glassy-carbon 작용 전극, 백금 상대 전극, Ag/Ag^+ 기준전극을 사용하였다. 각 물질은 0.1 M TBAPF₆이 포함된 MC로 50 μM 샘플을 만들었고 50mV/s의 스캔속도로 0에서 1.5V까지 측정하였다. Ferrocene을 기준으로 측정하였으며 다음 식 : $E_{\text{HOMO}} = [-(E_{\text{Onset}} - E_{\text{Ferrocene}}) - 4.8]$ 을 통해 HOMO 에너지 준위를 계산하였다. 물질의 빛에 의한 일함수는 Hitachi High Tech사의 AC-2 광전자분광기(UV photoelectron spectrometer, 이하 ‘UPS’)를 통하여 얻었다. 시분해 형광분광기 (time-correlated single photon counting, 이하 ‘TCSPC’)

실험은 PicoQuant사의 PicoHarp 와 NanoHarp을 사용하여 측정하였고, 377nm laser source를 사용하였다. 자료 분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다. 열중량 분석 (thermo gravimetric analyzer, 이하 'TGA') TA Instruments사의 Q-5000 IR로부터 얻었다. 실험조건은 10° C/min 로 600° C까지 측정하고, 질량의 95%가 되는 지점을 열분해온도 (thermal decomposition temperature, 이하 'Td')로 삼았다.

2.2.3 소자 특성 평가

ITO가 150nm 코팅된 15mm × 15mm 크기의 유리소자를 증류수, acetone, Isopropyl alcohol에서 각각 15분씩 ultrasonication을 통해 세척한 후 사용하였다. 모든 증착은 진공도 1×10^{-4} 파스칼 이하에서 실시하였다. LiF를 제외한 모든 유/무기 층은 1Å/s의 속도로 증착 하였다. LiF는 0.1Å/s로 증착 하였다. ITO와 알루미늄 금속 전극간의 접촉면적으로 인한 소자 면적은 4mm²이다. 전류밀도, 전압, 발광 특성은 Keithley 237 voltage source meter를 통해 측정하였고, 절대 EQE는 KONICA MINOLTA CS-2000을 이용하여 통해 측정하였다.

2.3 결과 및 논의

2.3.1 DFT 계산

설계된 분자의 최적화된 구조, 이론적 HOMO, LUMO 준위 등의 계산을 통해 기본적인 특성을 예측하고자 DFT 계산을 진행하였다.

Figure 2.1 (a)와 같이 청색형광체를 구현하기 위한 IDID 유도체의 HOMO와 LUMO 분자 오비탈을 비교하였을 때, **PhIDNP**에 비하여 **PhIDTriP**와 **PhIDPO**에서 보다 IDID 골격 기반 자체의 한정된 분자오비탈을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 **PhIDTriP**와 **PhIDPO**가 IDID 골격 기반 자체의 지역적 여기에 의한 (locally excited) 발광 특성을 더 잘 보여줄 것으로 예상하였다. **Table 2.1**의 청색형광체 이론적 HOMO, LUMO 준위를 보면, 세 물질의 에너지 밴드갭은 3.9eV 이상으로 매우 넓은 밴드갭을 가짐으로써 청색 발광을 할 것임을 예상하였다. 또한 의도했던 바와 같이 **PhIDNP**, **PhIDTriP**와 비교하여 **PhIDPO**에서 이론적 HOMO와 LUMO 값이 약 0.3eV 정도 각각 안정화 되는 것을 예측할 수 있었다.

Figure 2.1 (b) 는 TADF 형광체를 구현하기 위한 IDID 유도체의 에너지 최적화 구조이다. HOMO와 LUMO의 분자 오비탈을 비교하였을 때, 세 분자 모두 HOMO와 LUMO의 분자 오비탈의 겹침이 매우 작은 것을 확인하였다. 이는 ICT 형태의 TADF 형광체가 가지는 기본적인 특징으로, 이를 통하여 ΔE_{st} 가 매우 작을 것임을 예상하였다. 또한, 위와 같은 HOMO와 LUMO의 분자 오비탈의 분리를 통하여, 설계된 세 분자 모두 구성하는 분자

자체의 LE 의한 발광이 아닌 ICT에 의한 발광을 하며, 이를 통하여 설계된 분자가 TADF의 기본적인 특성을 가질 것임을 예측하였다.

Table 2.2의 이론적 HOMO, LUMO 준위 등의 계산 결과를 살펴보면, HOMO, LUMO 에너지 준위는 전자받개의 세기가 강해짐에 따라 낮아지는 경향을 보였으며, 에너지밴드갭 또한 최대 3.47eV에서 2.81eV까지 크게 감소하며, 다양한 영역의 발광특성을 보일 것임을 예상하였다.

IDID 신규 TADF 전자주개 목적 분자에 한하여 설계된 분자의 이론적인 ΔE_{st} 값과 이론적인 발광세기를 예측할 수 있는 oscillating strength (f) 값을 구하고자, 추가적으로 TD-DFT 계산을 진행하였다.

Table 2.2에서 보는 바와 같이 계산 결과, **IDIDSO**에서 **IDIDBE**, **IDIDCN**으로 갈수록 전자받개의 세기가 강해져 ICT의 세기가 증가하면서 HOMO와 LUMO의 겹침이 적어지고, 이에 따라 **IDIDBE**와 **IDIDCN**이 매우 작은 ΔE_{st} 값을 갖는 것을 확인하였다. 또한, HOMO와 LUMO의 분자오비탈의 겹침과 관계가 있는 f 값도 오비탈의 겹침이 작아짐에 따라 작아지는 경향을 보임을 확인하였다. 이를 통하여 **IDIDSO**에서 **IDIDCN**으로 갈수록 ΔE_{st} 가 작아짐에 따라 TADF의 특성은 잘 발현되나, 발광특성은 줄어들 것임을 예상할 수 있었다.¹⁵

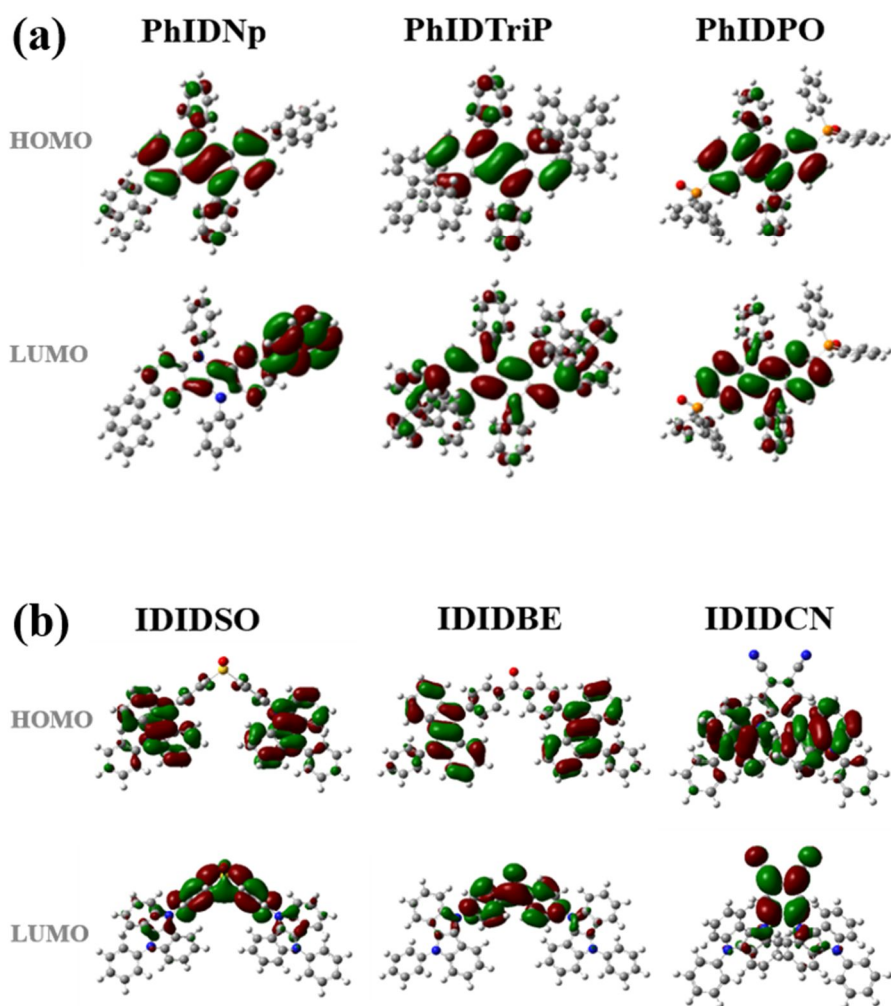


Figure 2.1 (a) 청색발광체 목적 **PhIDNP**, **PhIDTriP**, **PhIDPO**와
 (b) TADF 신규 전자주개 목적 **IDIDSO**, **IDIDBE**, **IDIDCN**의 에너지
 최적화 구조

Table 2.1 DFT 계산을 통하여 얻어진 청색발광체 목적 **PhIDNP**, **PhIDTriP**, **PhIDPO**의 이론적인 분자 오비탈 결과

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g(\text{eV})^{\text{a)}$
PhIDNP	-4.88	-0.98	3.90
PhIDTriP	-4.77	-0.85	3.91
PhIDPO	-5.18	-1.13	4.04

^{a)} DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 HOMO 와 LUMO 준위로부터 계산

Table 2.2 DFT 계산을 통하여 얻어진 TADF 신규 전자주개 목적 **IDIDSO**, **IDIDBE**, **IDIDCN**의 이론적인 분자 오비탈 결과

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g(\text{eV})^{\text{a)}$	$f^{\text{b)}$	$\Delta\text{Est}^{\text{c)}$
IDIDSO	-5.02	-1.56	3.47	0.32	0.41
IDIDBE	-4.95	-1.87	3.08	0.28	0.22
IDIDCN	-5.13	-2.32	2.81	0.06	0.20

^{a)} DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 HOMO 와 LUMO 준위로부터 계산

^{b)} TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 oscillator strength(f) 값

^{c)} TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 최저 일중항과 삼중항 준위로부터 계산

2.3.2 광 물리적 특성

Figure 2.2은 THF 용매 하에 얻은 청색발광체 목적 IDID유도체의 흡광 및 발광스펙트럼이다. 흡광 스펙트럼의 흡수 끝 (absorption edge)값을 통하여 밴드갭을 확인한 결과 설계된 세 분자 모두 3.0eV 이상의 넓은 밴드갭을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 밴드갭을 바탕으로 세 물질 모두 423~440nm의 진청 영역에서 발광하였다. 발광파장의 FWHM이 각각 69, 58, 56으로 작아 색 순도가 높을 것으로 기대 하였다. 한편, 발광 그래프에서 **PhIDNP**보다 **PhIDTriP**와 **PhIDPO**가 FWHM이 더 좁고, 진동 (vibronic)특성이 있으며, 청색이동 (blue shifted)된 발광특성을 보였는데, 그 이유는 DFT결과에서와 같이 **PhIDTriP**와 **PhIDPO**의 HOMO와 LUMO 분자오비탈의 전자구름이 IDID 골격에 잘 한정되어 IDID 골격기반의 발광 특성을 하기 때문으로 생각된다. 이는 **PhIDTriP**와 **PhIDPO**가 매우 부피가 큰 유도체로서 IDID를 분자적으로 잘 고립시키기 때문이며, 이러한 영향으로 **Table 2.3**의 광물리적 특성에서와 같이 **PhIDNP**에 비하여 **PhIDTriP**와 **PhIDPO**의 경우 고체상태에서도 PLQY가 높은 것을 확인하였다.¹⁶

Figure 2.3는 Toluene 용매하에 얻은 TADF 형광체 목적 IDID 유도체의 흡광 및 발광스펙트럼이다. 위 스펙트럼으로부터 이전의 **Figure 2.2**에서 확인하지 못한 ICT에 의한 새로운 봉우리가 생기는 것을 확인할 수 있다. 위와 같은 봉우리는 **IDIDSO**에서 **IDIDCN**으로 갈수록 전자받개의 세기가 커지면서 적색 전이 (red shifted) 되는 양상을 보였다. 따라서 세 물질은 모두 ICT에 의하여 비진동 (nonvibronic)성 발광을 하며, 발광 파장대는 전자받개

유도체의 세기에 따라 장파장으로 이동하였다. 한편 **Table 2.4**에서와 같이 PLQY는 장파장으로 갈수록 감소하였는데, 이는 DFT 결과에서와 같이 장파장으로 갈수록 f_{osc} 이 작아지기 때문이다. 또한 **IDIDBE**와 **IDIDCN**의 경우 작은 밴드갭을 갖는데, 2.5eV이하 장파장에서의 발광은 여기상태와 바닥상태의 에너지의 갭이 작아지면서 열로서 내부전환을 하기 쉬워지기 때문 (에너지 갭 법칙, energy gap law)에, 발광특성이 줄어든 것으로도 생각된다.¹⁷

한편, 신규 발광체의 TADF 가능성을 확인하고자, 저온 발광 스펙트럼 (**Figure 2.4**)을 통해 삼중항 준위를 확인하였다. **Table 2.5**와 같이 **IDIDSO**와 **IDIDBE**는 2.48eV의 삼중항 준위를 가졌다. 이는 전자받개 세기에 관계없이 거의 같은 그래프를 보였는데, 따라서 발광체의 삼중항 준위는 전자받개가 아닌 **IDID**에 의한 것으로 생각된다. **IDIDCN**은 그보다 작은 2.31eV의 삼중항 준위를 가졌다. 이는 **IDIDCN**자체의 매우 큰 전자받개 특성으로 인해, **IDID**의 삼중항에 준위에도 영향을 주었기 때문으로 보인다. 이는 **IDIDSO**, **IDIDBE**와 다르게 CT 형태의 인광 스펙트럼 봉우리를 보이는 것으로 뒷받침된다.

에너지 밴드갭으로 얻어진 일중항의 에너지와 저온 발광 스펙트럼의 인광 봉우리로부터 얻어진 삼중항 에너지의 차이를 통하여 ΔE_{ST} 를 계산하였다. **Table 2.5**의 계산 결과와 같이 **IDIDSO**, **IDIDBE**, **IDIDCN** 이 각각 0.56eV, 0.30eV, 0.17eV로 TD-DFT계산 결과 (0.41eV, 0.22eV, 0.20eV)와 유사한 경향성을 띄는 것을 확인할 수 있었다.

더 명확한 TADF의 근거를 확인하기 위하여 TCSPC 실험을 통해

발광 수명을 측정하였다. 측정결과 짧은 발광 (prompt emission)은 **IDIDSO**에서 **IDIDCN**으로 갈수록 16ns에서 7ns으로 짧아졌다. 한편, 지연발광수명은 (delay emission) **IDIDSO**에서는 확인하지 못하였고, **IDIDBE**에서는 62 μ s, **IDIDCN**에서는 30 μ s으로 Δ Est가 작아질수록 짧아지는 경향을 보였으며, 이와 같이 Δ Est 와 지연발광수명간의 비례 관계는 기존의 보고된 TADF 형광체의 일반적인 특성과 잘 일치하였다.¹⁸

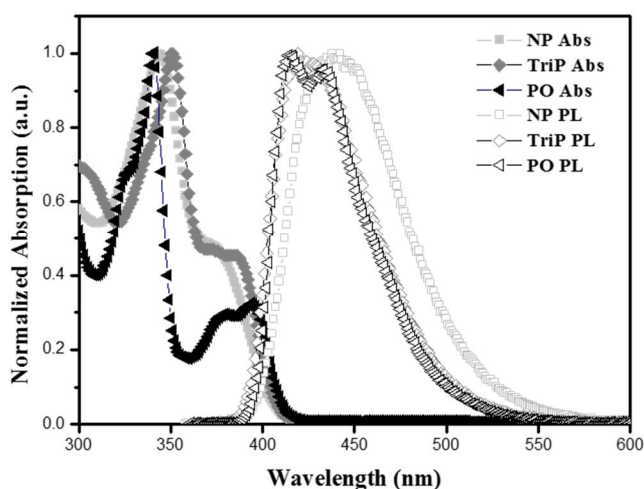


Figure 2.2 1×10^{-5} M 농도 THF 용매하에 얻은 청색발광체 목적 **PhIDNP**, **PhIDTriP**, **PhIDPO**의 흡광 및 발광 스펙트럼

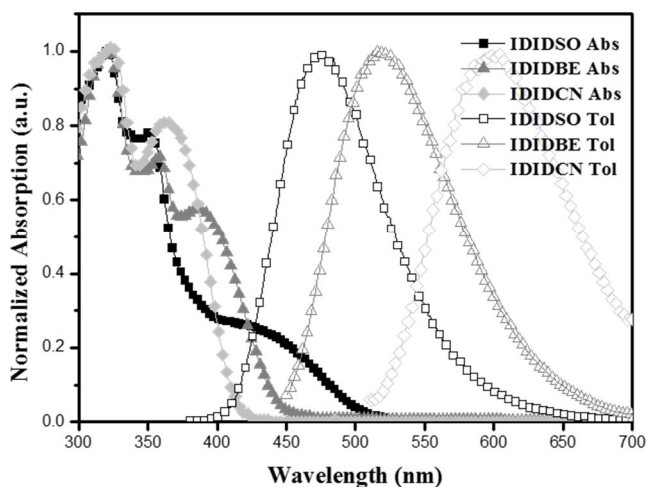


Figure 2.3 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 Toluene 용매하에 얻은 TADF 신규 전자주개 목적 IDISO, IDIDBE, IDICN의 흡광 및 발광 스펙트럼

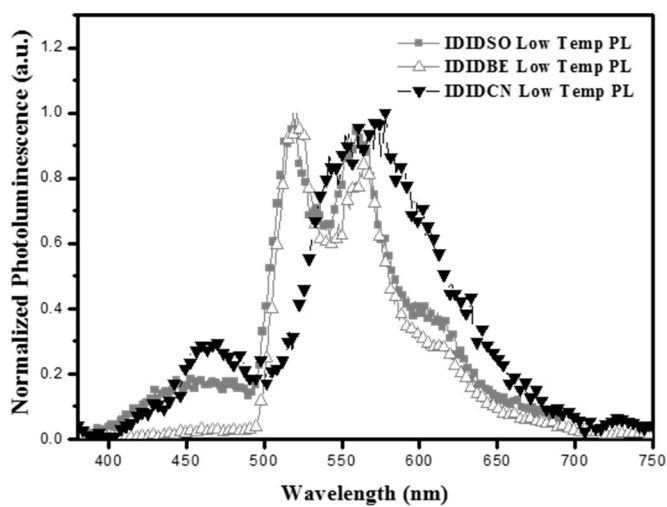


Figure 2.4 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 2Me-THF 용매하에 얻은 TADF 신규 전자주개 목적 IDISO, IDIDBE, IDICN의 저온 발광 스펙트럼.

Table 2.3 PhIDNP, PhIDTriP, PhIDPO의 광학적 특성

	$\lambda_{\text{abs.sol}} \text{ (nm)}^{\text{a)}$	$\lambda_{\text{em.sol}} \text{ (nm)}^{\text{a)}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} \text{ (eV)}^{\text{b)}$	$\phi_{\text{PL}}^{\text{c)}$
PhIDNP	344, 375	440	3.06	0.22(0.88)
PhIDTriP	350, 386	425	3.04	0.52(0.68)
PhIDPO	379, 394	423	3.00	0.34(0.84)

a) $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 THF 용매하에 측정

b) 흡수 끝($\lambda_{\text{onset.sol}}$)으로부터 다음 식: $E_{\text{g}}^{\text{opt}} \text{ (eV)} = [1240 / \lambda_{\text{onset.sol}} \text{ (nm)}]$ 을 통하여 계산

c) 고체상 PLQY는 quartz위의 파우더 상태에서 측정

용액상 PLQY(괄호안)는 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 THF 상태에서 측정

Table 2.4 IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN의 광학적 특성

	$\lambda_{\text{abs.sol}} \text{ (nm)}^{\text{a)}$	$\lambda_{\text{em.sol}} \text{ (nm)}^{\text{a)}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} \text{ (eV)}^{\text{b)}$	ϕ_{PL}
IDIDSO	324,367	472	3.04	0.34(0.45)
IDIDBE	359,389	518	2.78	0.20(0.16)
IDIDCN	353,445	598	2.48	0.01(0.01)

a) $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 toluene 용매하에 측정

b) 흡수 끝($\lambda_{\text{onset.sol}}$)으로부터 다음 식: $E_{\text{g}}^{\text{opt}} \text{ (eV)} = [1240 / \lambda_{\text{onset.sol}} \text{ (nm)}]$ 을 통하여 계산

c) 고체상 PLQY는 quartz 위의 파우더 상태에서 측정

용액상 PLQY(괄호안)는 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 toluene 상태에서 측정

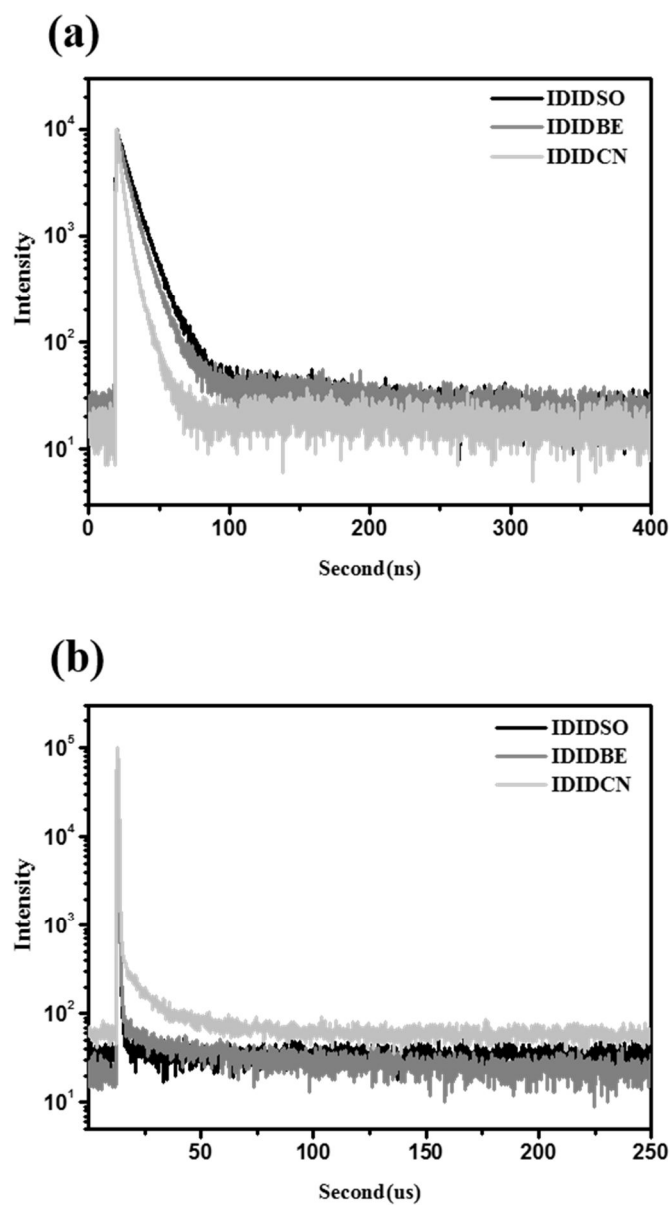


Figure 2.5 IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN의 TCSPC 측정 결과.
 PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정.

Table 2.5 IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN의 광물리적 특성

	td(ns) / χ^2 ^{a)}	td(μ s) / χ^2 ^{a)}	E_T [eV] ^{b)}	ΔE_{ST} ^{c)} ΔE_{ST} ^{d)}
IDIDSO	16 / 1.198	- / 1.038	2.48	0.56(0.41)
IDIDBE	9 / 1.097	62 / 1.016	2.48	0.30(0.22)
IDIDCN	7 / 1.090	30 / 1.056	2.31	0.17(0.20)

^{a)} PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정.

^{b)} 77K저온 발광스펙트럼의 첫번째 봉우리로부터 다음식 : E_T (eV) = $[1240/\lambda_{peak}(nm)]$ 을 통해 계산.

^{c)} 흡수 끝으로부터 얻은 광학적에너지 밴드갭[eV]과 E_T [eV]을 통하여 계산.

^{d)} 괄호안은 TD-DFT를 통하여 얻은 값.

2.3.3 전기화학적 특성

전기화학적 특성을 CV를 통해 측정하였다. **Figure 2.6**는 전압에 따른 전류의 변화를 측정한 그래프이다. 소자측정을 진행할 대상에 대해서는 film상태에서의 정확한 일함수 (workfunction)를 확인하기 위해 UPS를 통하여 HOMO 준위를 측정하였다.

청색발광체 유도체는 DFT에서 예측했던바와 같이 **PhIDNP**와 **PhIDTriP**는 일반 OLED 형광체에 비해 다소 높은 HOMO 준위를 가지고 있는것으로 보이며, 이는 IDID 자체의 강한 전자주개 특성에 기인한다. 그러나, **PhIDPO**는 의도했던 바와 같이 0.3eV정도 에너지 준위를 안정화했고, 전기적, 광학적 특성을 고려하여 **PhIDPO**를 소자로 구현하는 연구를 진행하기로 하였다. **PhIDPO**의 UPS 측정결과, HOMO와 LUMO가 각각 -5.64eV, -2.64eV로 OLED에 적용하기에 매우 적절한 에너지 준위를 갖는 것을 확인하였다.

Table 2.6에서와 같이 TADF 목적 유도체 또한 DFT에서 예측했던 바와 같이 전자주개의 세기에 따라 서로 다른 에너지 준위를 가졌다. 1% PLQY를 보였던 **IDIDCN**을 제외한 **IDIDSO**와 **IDIDBE**의 전기적, 광학적 특성을 고려하여 소자로 구현하는 연구를 진행하기로 하였다. UPS 측정을 통해 **IDIDSO**와 **IDIDBE**가 각각 소자에 적용하기에 적절한 HOMO와 LUMO 에너지 준위를 갖는 것을 확인하였다.

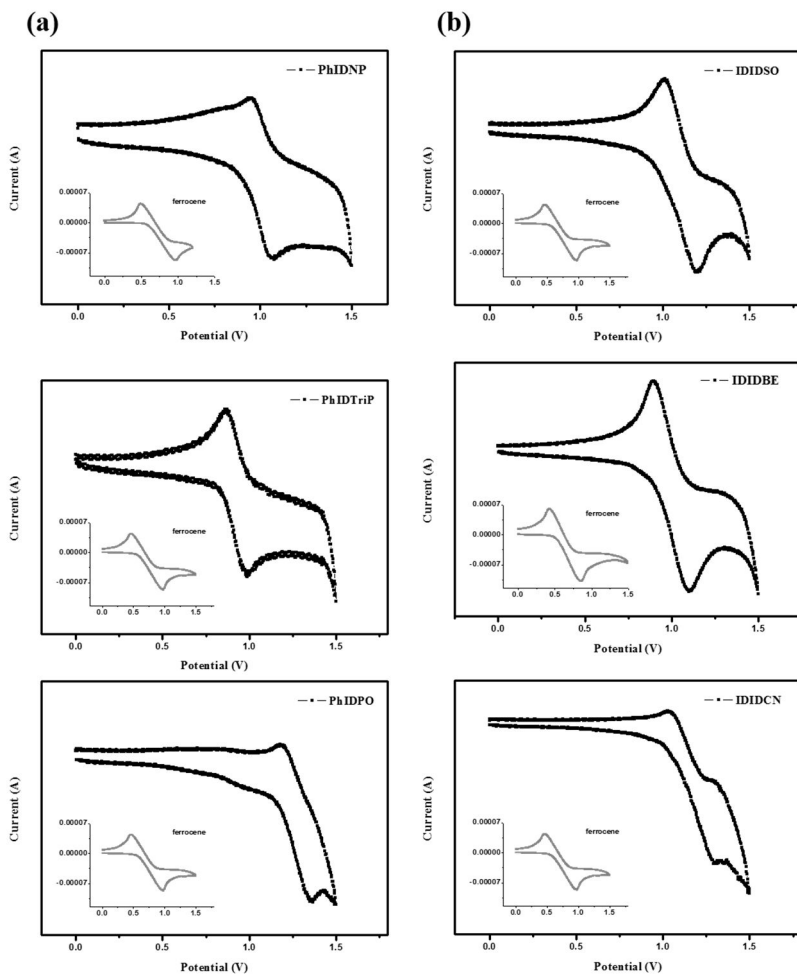


Figure 2.6 (a) PhIDNP, PhIDTriP, PhIDPO (b) IDIDSO, IDIDBE, IDIDCN 의 순환전류법 측정. 작은 그래프의 회색선은 기준인 ferrocene의 CV 결과.

Table 2.6 IDID 유도체의 광전기적, 전기화학적 특성

	E_g^{opt} (eV)	$E_{\text{HOMO,UPS}}$ (eV) ^{a)}	$E_{\text{LUMO,UPS}}$ (eV) ^{b)}	$E_{\text{HOMO,sol.}}$ (eV) ^{c)}	$E_{\text{LUMO,sol}}$ (eV) ^{d)}
PhIDNP	3.06	-	-	-5.12	-2.06
PhIDTriP	3.04	-	-	-5.07	-2.03
PhIDPO	3.00	-5.64	-2.64	-5.32	-2.32
IDIDSO	3.04	-5.75	-2.71	-5.25	-2.21
IDIDBE	2.78	-5.34	-2.56	-5.17	-2.39
IDIDCN	2.48	-	-	-5.29	-2.81

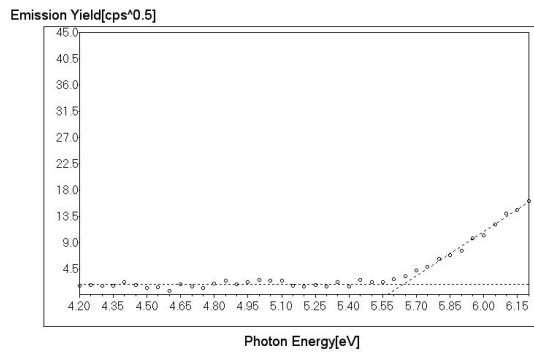
a) 유리 기판 위에 drop casting을 통해 얻어진 film 상태로 UPS 측정

b) UPS와 E_g^{opt} 으로부터 계산

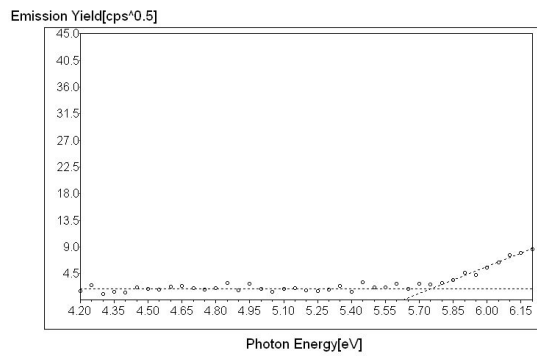
c) 용액 상태의 CV 측정

d) 용액 상태의 CV와 E_g^{opt} 으로부터 계산

Name : IDIDPO-1
WF : 5.64[eV] Slope : 25.4 [Y^0.5]



Name : IDIDSO_1
WF : 5.75[eV] Slope : 15.3 [Y^0.5]



Name : IDIDBE_1
WF : 5.34[eV] Slope : 30.4 [Y^0.5]

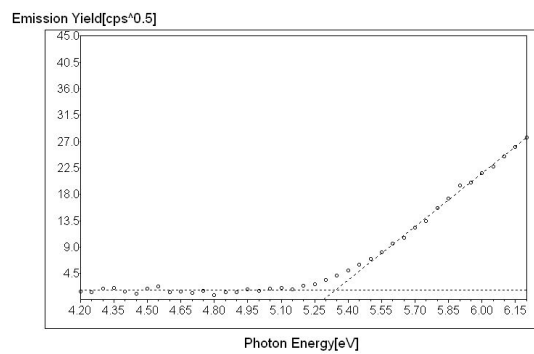


Figure 2.7 PhIDPO, IDIDSO, IDIDBE의 UPS측정 결과

2.2.4 열적 특성

IDID유도체의 열적 특성 확인 결과 소자제작의 기준물질로 선정된 **PhIDPO**, **IDIDSO**, **IDIDBE**에서 Td가 440이상으로 열적으로 매우 안정한 것으로 보인다.

Table 2.7 IDID 유도체의 열적 특성

	Td(°C)
PhIDNP	389
PhIDTriP	291
PhIDPO	453
IDIDSO	446
IDIDBE	471
IDIDCN	377

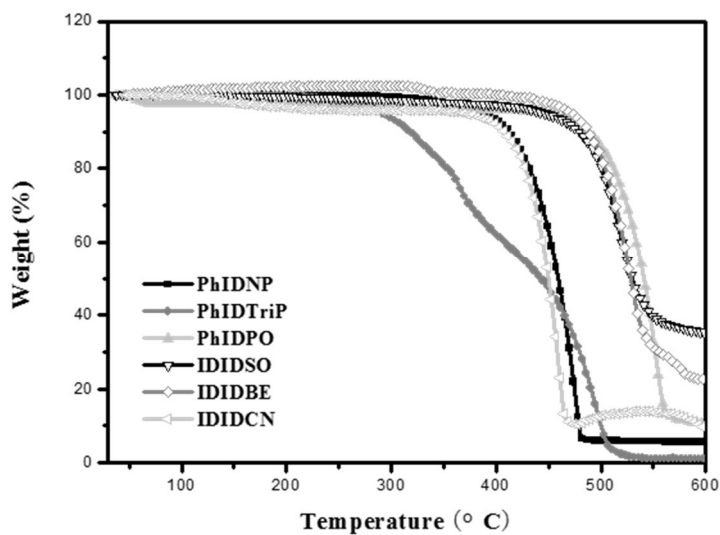


Figure 2.8 IDID 유도체의 TGA측정 결과

2.2.5 OLED 소자 특성

OLED 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 EL 소자를 제작하였다. **PhIDPO**의 논도핑 디바이스의 구조는 ITO (150 nm)/HATCN(5nm)/ α -NPD (20 nm)/blue emitting layer (40 nm)/TPBi (20 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 이고, TADF 목적 형광체 중 **IDIDSO**의 디바이스 구조는 ITO (150 nm)/ α -NPD (20 nm)/mCP(10nm)/DPEPO:IDIDSO 15v%(15 nm)/TPBi (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), **IDIDBE**의 디바이스 구조는 ITO (150 nm)/ α -NPD (40 nm)/mCP(10nm):IDIDBE 10v%(20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)이다.

공통층의 각 용도는 HATCN (Dipyrzino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline 2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile, 전하주입층) α -NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, 전하전달층) mCP(1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene, 전하전달층, 호스트) DPEPO (Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide 호스트) TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole, 전자전달층)이며, 자세한 화학구조는 **Figure 2.9**에 정리하였다.

Figure 2.11 와 **Table 2.8** 은 **PhIDPO** 의 소자측정 결과이다. ELmax 값이 448nm 로 농도소광에 의하여 THF 용액상태의 423nm 보다는 장파장으로 이동하였으나 목표로 하는 청색파장대 (CIEx,y 0.16 0.08) 를 유지하였다. 특히 논도핑 상태에서도 EQE 2.60%의 효율을 보였으며, 이로써 IDID 가 OLED 의 저분자 청색발광체의 기반으로써 사용될 수 있음을 확인하였다.

Figure 2.12 와 Table 2.9 는 TADF 형광체의 후보군인 **IDIDBE** 와 비교군 **IDIDSO** 의 소자측정결과이다. **IDIDSO** 의 최대 EQE 3.73% 는 확인되었다. 이는 **IDIDSO** 가 33.6% 의 PLQY 를 갖는 것을 고려하였을 때 이론적으로 계산된 외부양자효율인 1.68% 보다 높은 효율이다. 이와 같이 이론 효율보다 높은 EQE 를 갖는 원인은 일반 형광체보다 비교적 작은 ΔE_{ST} 를 갖기 때문에, 본 TCSPC 장비로는 관측하기 어려우나 TADF 에 의한 효율 향상이 존재하기 때문으로 생각된다. 한편, **IDIDBE** 는 EQE 6.00%로, PLQY 가 20%인 **IDIDBE** 의 이론적 최대 외부양자효율인 1%보다 매우 높은 효율을 보였다. 이는 명확히 일반형광체와 달리 TADF 에 의하여 더 높은 효율을 보이는 것으로 생각된다. 이로서 IDID 가 신규 청색발광체의 기반으로뿐만 아니라, 분자 자체의 강한 전자주개 특성에 의한 TADF 의 새로운 전자주개로서의 가능성이 있음을 확인하였다.

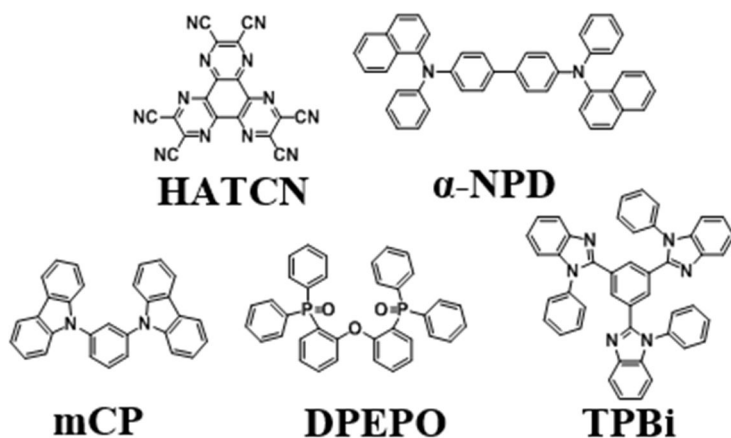


Figure 2.9 공통층의 화학 구조

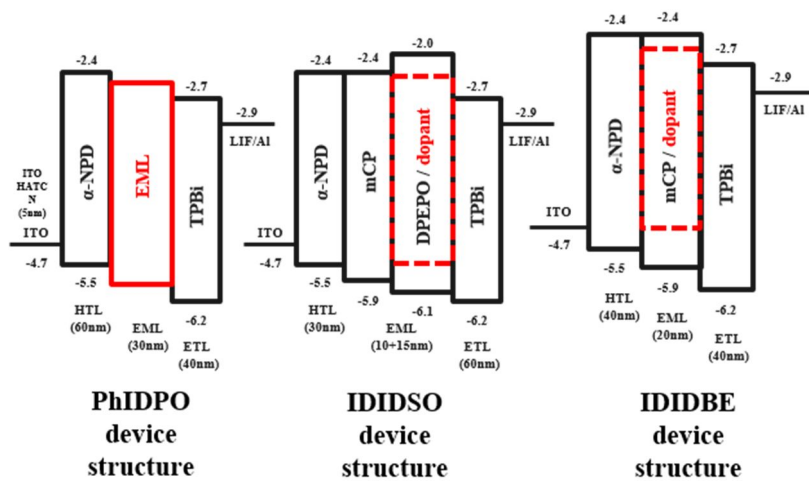


Figure 2.10 OLED 소자 구조

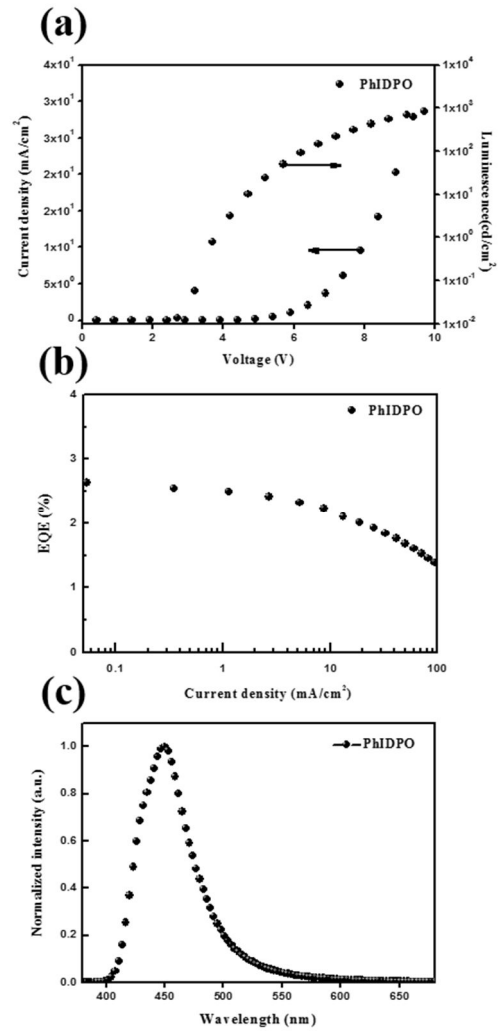


Figure 2.11 (a) PhIDPO의 IVL 특성 (b) PhIDPO의 EQE 특성 (c) PhIDPO의 EL특성

Table 2.8 PhIDPO의 OLED 소자 특성

Device	Von	L.E.cd/A	P.E.lm/W	EQE(%)	CIE x,y
PhIDPO(nondoped)	2.9	1.66	1.80	2.60	0.16, 0.08

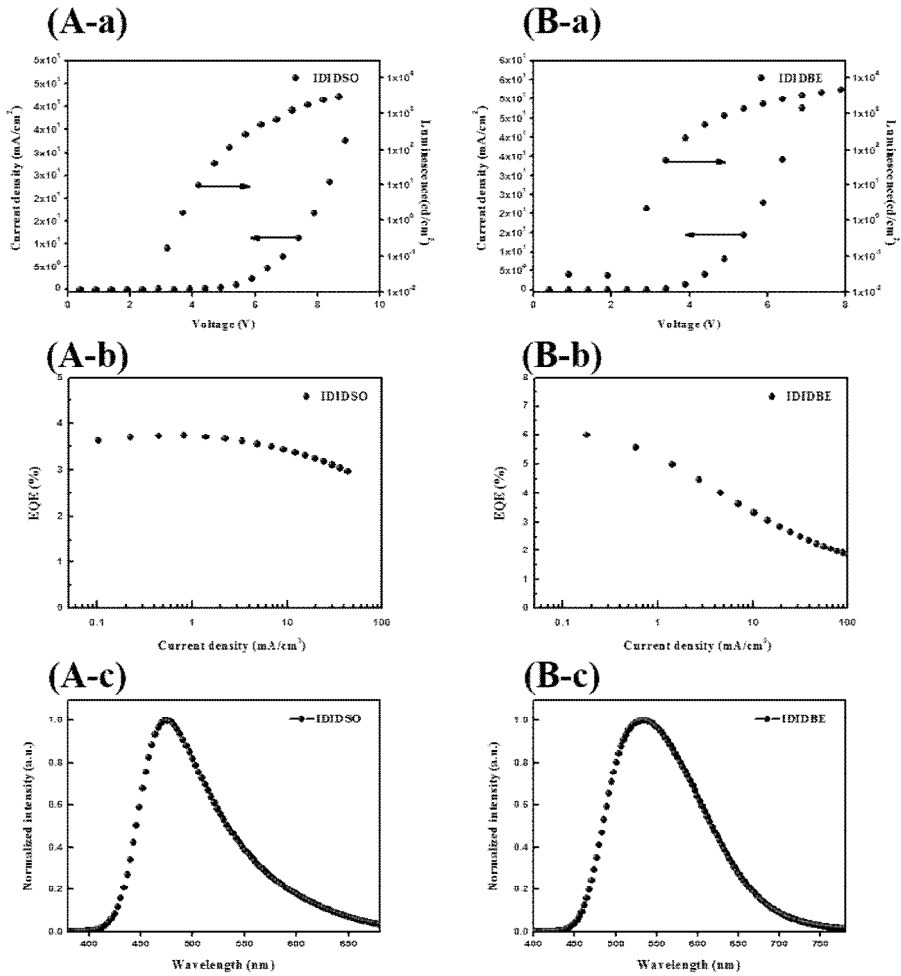


Figure 2.12 (A-a) IDIDSO의 IVL 특성 (A-b) IDIDSO의 EQE 특성 (A-c) IDIDSO의 EL특성(B-a) IDIDBE의 IVL 특성 (B-b) IDIDBE의 EQE 특성 (B-c) IDIDBE의 EL특성

Table 2.9 IDIDSO와 IDIDBE의 OLED 소자 특성

Device	Von	L.E.cd/A	P.E.lm/W	EQE(%)	CIE x,y
DPEPO:IDIDSO	2.9	7.2	4.3	3.73	0.21,0.31
mCP:IDIDBE	3.8	17.5	17.5	6.00	0.37,0.52

2.3 결론

본 연구에서는 IDID를 신규 청색 형광체의 기반물질로 적용하기 위한 연구를 진행하였다. 합성된 총 세 가지 물질 중 에너지준위와 형광특성을 고려하여 **PhIDPO**에 대하여 선구적으로 소자특성평가를 진행하였으며, 도핑되지 않은 상태에서 CIE (0.16, 0.08)의 진청에서 최대 EQE 2.60%의 효율을 보이는 것을 확인하였다. 이로서 IDID가 OLED 저분자 청색발광체의 신규 기반물질로서 연구가 가능하다는 점을 확인하였다. 또한, IDID는 피롤 링 두 개가 직접 결합되어있어 강한 전자주개 특성을 가지며, 이를 이용하여 TADF의 신규 전자주개로서의 가능성이 있는지에 대한 연구를 동시에 진행하였다. 이를 통해 IDID 기반의 삼중항 준위는 2.48eV에 위치하며, 적절한 전자받개와의 조합을 통해 **IDIDBE**와 **IDIDCN**에서 TADF현상이 발현됨을 TCSPC 실험을 통해 확인하였다. 또한, 위 두 분자를 소자로 구현하였을 때, 이론적 EQE보다 높은 EQE를 확인하여 IDID의 TADF특성이 유기소자에서도 발현됨을 확인하였고, 이로서 IDID가 신규 TADF 전자주개로서의 가능성이 있음을 최초로 확인하였다.

위와 같은 연구를 통하여 분자의 화학 반응 측면에서 분자의 다양한 위치에 화학 결합이 가능한 점을 고려할 때 앞으로의 추가적인 연구의 필요성과 더 나은 물질의 개발 가능성 충분하다고 생각된다. 특히, TADF 형광체의 개발에 있어 물질의 전자주개 특성에 적절한 전자받개와의 조합을 통해 향상된 TADF 특성을 갖는 물질 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

2.5 참고문헌

- 1 T. Tsujimura, W. Zhu, S. Mizukoshi, N. Mori, K. Miwa, S. Ono, Y. Maekawa, K. Kawabe, M. Kohno, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2007**, 38, 84-88.
- 2 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151-154.
- 3 F. B. V. Sivasubramaniam, S. Hanning, H. P. Loebl, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf and M. Kreyenschmidt, *J. Fluorine Chem.* **2009**, 130.
- 4 J. R. L. a. R. Joseph, *Principles of fluorescence spectroscopy, Springer Science & Business Media* **2013**.
- 5 A. H. a. B. K. n. S. Schmidbauer, *Adv. Mater.* **2013**, 25.
- 6 Z. R. Owczarczyk, W. A. Braunecker, A. Garcia, R. Larsen, A. M. Nardes, N. Kopidakis, D. S. Ginley, D. C. Olson, *Macromolecules* **2013**, 46, 1350-1360.
- 7 I. Cho, S. K. Park, B. Kang, J. W. Chung, J. H. Kim, K. Cho, S. Y. Park, *Advanced Functional Materials* **2016**, 26, 2966-2973.
- 8 K. K. Youngeup Jin, Suhee Song, Jinwoo Kim, Jaehong Kim, Sung Heum Park,[†] Kwanghee Lee,[†] and Hongsuk Suh*, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27.
- 9 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature (London, U. K.)* **2012**, 49, 234-238.
- 10 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, Sausalito, CA* **1991**, p. 91.
- 11 Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat Photon* **2014**, 8, 326-332.
- 12 S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zhang, C. Adachi, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 6402-6406.
- 13 J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H.

- Miyazaki, C. Adachi, *Adv Mater* **2013**, 25, 3319-3323.
- 14 F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Advanced Materials* **2013**, 25, 3707-3714.
- 15 S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S. Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zhang, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Nat Mater* **2014**, advance online publication.
- 16 S. O. Jeon, K. S. Yook, C. W. Joo, J. Y. Lee, *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 3644-3649.
- 17 M. M. Klessinger, J. , *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules(VCH, Weinheim)* **1995**, 247–260p.
- 18 B. Li, H. Nomura, H. Miyazaki, Q. Zhang, K. Yoshida, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera, C. Adachi, *Chemistry Letters* **2014**, 43, 319-321.

Chapter 3. 비대칭 전자주개 전자받개 형태의

TADF 형광체 : 기능화된 전자받개를 통한

색순도 향상 및 능동적인 발광파장 조절

3.1 도입

최근에는 삼중항 여기자를 열적으로 활성화하여 지연 형광으로 활용하는 형광체에 대한 연구가 활발하다. 이를 구현하기 위한 방법으로는 ΔE_{ST} 를 매우 작게 줄이는 것이 중요한데, 이 차이는 분자의 바닥상태와 여기상태의 전자구름의 오비탈 겹침에 비례한다.¹ Adachi 그룹에서는 전자주개와 전자받개를 한 분자내에 구성하여 ICT를 통해 전자구름이 분리배치 되도록 하였고, 이를 극대화 하기 위해 전자주개와 전자받개 간의 입체장애를 유도함으로써 적절히 조절된 전자구름의 겹침과, 분자의 움직임을 제한하였다. 이를 통하여 개발된 분자는 ΔE_{ST} 가 매우 작으면서도 높은 형광을 보였다.²

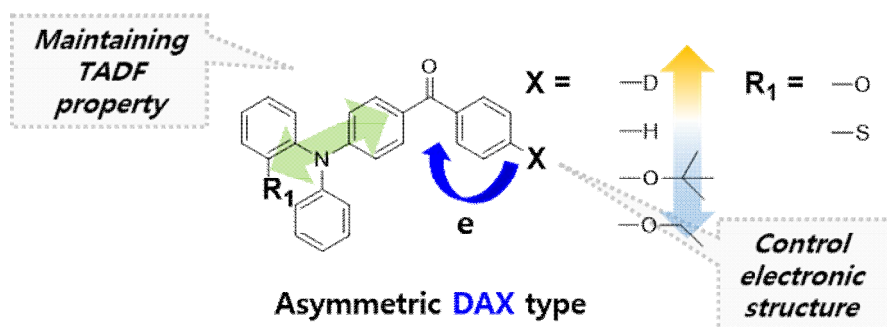
한편, 디스플레이는 단순한 높은 발광효율뿐만 아니라, 용도에 맞는 발광영역과 높은 색 순도가 요구된다. TADF 발광체의 발광영역은 D-A의 강도에 따라 발현되는 ICT에 의해 1차적으로 조절된다. 그러나 같은 전자주개나 전자받개를 사용하더라도, 다른 전자받개 및 전자주개와의 조합에 따라 TADF현상이 발현되기도 하고, 발현되더라도 형광이 매우 미미하기도 하기 때문에, 단순히 전자주개와 전자받개를 바꾸어 ICT의 강도를 조절하는 방법은

TADF현상을 유지하며 파장을 능동적으로 조절하기 어렵다는 한계를 갖는다.³ 따라서 TADF 현상을 유지하면서도 2차적으로 좀더 능동적인 형광조절을 통해 더 명확한 색을 구현하는 방법이 요구된다. 일반적으로 TADF 형광체는 D-A, A-D-A, D-A-D의 형태로 많은 연구가 이뤄지고 있다.^{4, 5, 6, 7} 같은 전자주개와 전자받개를 사용하더라도 다음과 같은 형태의 변형을 통하여 색을 조절할 수 있다. 또한, D-A-D 형태에서 D-A-D'의 형태로 발전됨에 따라 그 연구의 범위가 넓어졌으나, 아직 능동적인 색 조절에는 한계가 있다.⁸

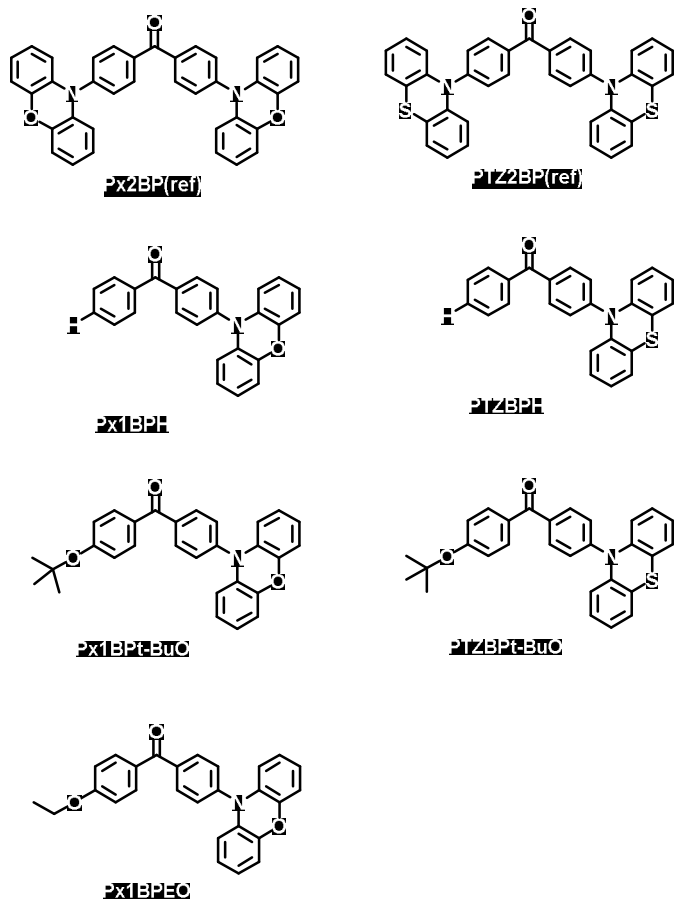
본 연구에서는 이와 같은 TADF 형광체의 한계를 인식하고, TADF 특성을 유지하되, 발광영역을 조절 하고자 ICT 세기를 능동적으로 조절하는 분자를 설계하였다. TADF 현상으로 인해 EQE 10% 의 높은 효율을 보인 D-A-D 형태의 **Px2BP** 분자를 기반으로, 분자의 전자주개는 페녹사진으로, 전자받개는 벤조페논으로 고정하여 TADF 특성은 유지하되 발광영역을 능동적으로 조절하고자 벤조페논의 전자받개 세기를 조절하여 ICT 세기를 달리하고자 하였다. D-A-D 형태의 **Px2BP**보다 D-A의 구조가 ICT 세기가 작은 점에 착안하여 D-A 형태의 **PxBPH**를 설계하고,⁹ 추가적인 ICT 세기를 조절하고자 한쪽 날개인 X위치 (Scheme 3.1)에 tertiary butoxy, ethoxy 가 치환된 **PxBPt-BuO**, **PxBPEO**, 분자를 설계하였다.

또한 다음과 같은 분자설계전략이 보편적으로 적용가능한지 확인하기 위하여 전자주개인 페녹사진을 페노사이아진으로 바꾸어 **PTZ2BP**, **PTZBPH**, **PTZBPt-BuO**를 설계 및 합성하였다. 유도체의

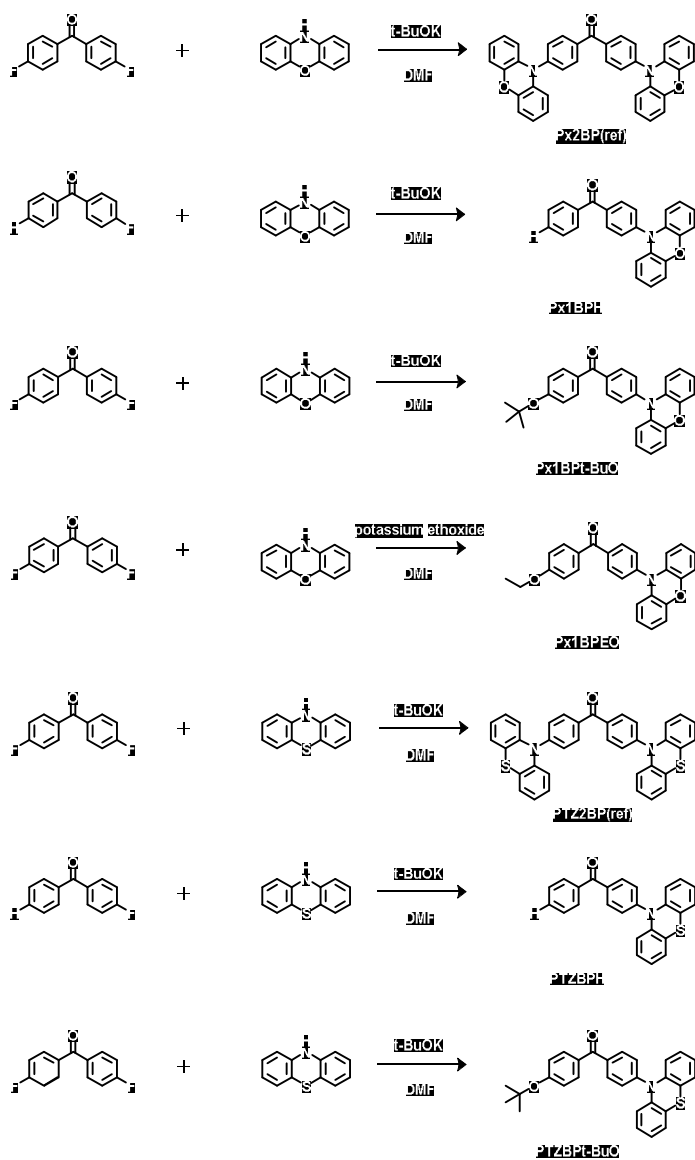
자세한 구조와 명칭은 **Scheme 3.2** 에 정리하였다.



Scheme 3.1 제안된 D-A-X 형태의 화학적 구조



Scheme 3.2 D-A-X 형태 유도체의 구조와 명칭



Scheme 3.3 D-A-X 형태 유도체의 합성

3.2 실험

3.2.1 합성

별도의 언급이 없는 한 시약은 Aldrich, TCI, Alfa Aesar 등의 업체를 통해 구매하여 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 TLC를 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV램프의 254, 365nm 빛을 이용해 확인하였다. Reference인 **Px2BP**, **PTZ2BP**는 보고된 방법으로 합성하였다.^{1,9}

(4-(10H-phenoxazin-10-yl)phenyl)(phenyl)methanone (PxBPH)의 합성:
phenoxazine(1.42g 8.24mmol), Potassium tert-butoxide(1.68g, 15mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled DMF 20ml에 녹여 30분동안 교반한다. (4-fluorophenyl)(phenyl)methanone(1.5g, 7.49mmol)을 distilled DMF(10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한 후 75 °C에서 1일간 반응한다. 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 DCM으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (acetone/n-hexane, 3/97 v/v) n-hexane을 이용 재침전하여 노랑색의 파우더 화합물 (PxBPH)을 얻었다. (0.65g, 24%) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 17.1, 8.0 Hz, 4H), 6.67 (dt, *J* = 25.1, 7.3 Hz, 6H), 6.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 195.91, 144.21, 143.21, 137.63, 137.37, 133.96,

133.00, 130.99 , 130.27 , 128.69 , 123.50 , 122.03 , 115.91 , 113.55.
HRMS(FAB, m/z): Calcd for C₂₅H₁₇NO₂ : 363.42, found: 363.13. Elem.
Anal. Calcd. for C₂₅H₁₇NO₂ : C, 82.63; H, 4.72; N, 3.85; O, 8.80; found: C
82.62, H 4.71, N 3.84 O 8.82.

(4-(10H-phenoxazin-10-yl)phenyl)(4-(tert-butoxy)phenyl)methanone
(PxBPt-BuO)의 합성: phenoxazine(1.73g 10.1mmol), Potassium tert-
butoxide(2.26g, 20.2mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled DMF 20ml에
녹여 30분동안 교반한다. bis(4-fluorophenyl)methanone (2.2g,
7.49mmol)을 distilled DMF (10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한
후 75 °C에서 1일간 반응한다. 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에
넣어 DCM으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로
건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 물질을
실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (acetone/n-
hexane, 3/97 v/v) n-hexane을 이용 재침전하여 노랑색의 파우더
화합물 (PxBPt-BuO)을 얻었다. (1.2g, 27%) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)
δ 8.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H),
7.10 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.81 – 6.56 (m, 6H), 6.00 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.46
(s, 9H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 194.98 , 160.66 , 144.19 , 142.76 ,
138.25 , 134.03 , 132.74 , 132.01 , 131.41 , 130.94 , 123.50 , 122.39 ,
121.97 , 115.88 , 113.55 , 29.16. HRMS(FAB, m/z): Calcd for C₂₉H₂₅NO₃ :
435.52, found: 435.18. Elem. Anal. Calcd. for C₂₉H₂₅NO₃ : C, 79.98; H,
5.79; N, 3.22; O, 11.02; found: C 78.44, H 5.07, N 3.26.

(4-(10H-phenoxazin-10-yl)phenyl)(4-ethoxyphenyl)methanone

(PxBPEO)의 합성: phenoxazine(1.58g 9.17 mmol), Potassium ethoxide (1.54g, 18.3mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled DMF 20ml에 녹여 30분동안 교반한다. bis(4-fluorophenyl)methanone (2g, 9.17mmol)을 distilled DMF (10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한 후 75 °C에서 1일간 반응한다. 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 DCM으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (acetone/n-hexane, 3/97 v/v) n-hexane을 이용 재침전하여 노랑색의 파우더 화합물 (PxBPEO)을 얻었다. (0.15g, 4%) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.89 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.67 (dt, J = 23.3, 7.4 Hz, 6H), 5.99 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 4.14 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 1.47 (t, J = 6.9 Hz, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 194.71 , 163.19 , 144.18 , 142.61 , 138.48 , 134.05 , 132.83 , 132.66 , 130.92 , 129.71 , 123.50 , 121.95 , 115.87 , 114.39 , 113.54 , 64.07 , 14.90 . HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_3$: 407.47, found: 407.15. Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_3$: C, 79.59; H, 5.19; N, 3.44; O, 11.78; found: C 79.51, H 5.23, N 3.49.

(4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)(phenyl)methanone (Scheme 3-

3.PTZBPH)의 합성: phenothiazine (3.09g 16.5mmol), Potassium tert-butoxide(3.36g, 30mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled DMF 20ml에 녹여 30분동안 교반한다. (4-fluorophenyl)(phenyl)methanone(3g, 15mmol)을

distilled DMF(10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한 후 75 °C에서 1일간 반응한다. 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 DCM으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (acetone/n-hexane, 3/97 v/v) n-hexane을 이용 재침전하여 노랑색의 파우더 화합물 (PTZBPH)을 얻었다. (2g, 35%) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.77 (dd, *J* = 15.5, 8.2 Hz, 4H), 7.67 (dd, *J* = 11.2, 4.1 Hz, 1H), 7.55 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.27 (t, *J* = 9.6 Hz, 4H), 7.17 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 195.63 , 147.96 , 142.34 , 138.19 , 132.80 , 132.58 , 132.32 , 130.02 , 129.35 , 128.43, 127.37 , 125.21 , 123.11 , 120.72. HRMS(FAB, *m/z*): Calcd for C₂₅H₁₇NOS : 379.48, found: 379.10. Elem. Anal. Calcd. for C₂₅H₁₇NOS : C, 79.13; H, 4.52; N, 3.69; O, 4.22; S, 8.45; found: C 79.17, H 4.65, N 3.67 O 3.93.

(4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)(phenyl)methanone (PTZBPt-BuO)의 합성: phenothiazine (2.57g 13.7mmol), Potassium tert-butoxide(3.08g, 27.5mmol)을 RBF에 넣은 후 distilled DMF 20ml에 녹여 30분동안 교반한다. bis(4-fluorophenyl)methanone (3g, 13.7mmol)을 distilled DMF (10ml)에 녹여 dropwise방식으로 주입한 후 75 °C에서 1일간 반응한다. 완료된 반응물을 증류수(300 mL)에 넣어 DCM으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (acetone/n-

hexane, 3/97 v/v) n-hexane을 이용 재침전하여 노랑색의 파우더 화합물 (PTZBPt-BuO)을 얻었다. (1.5g, 22%) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.88 – 7.81 (m, 2H), 7.80 – 7.75 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 4H), 7.13 (td, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 7.08 – 7.02 (m, 4H), 6.89 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 2H), 1.43 (s, 9H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 194.80 , 160.01 , 147.21 , 142.62 , 133.96 , 132.31 (d, J = 12.0 Hz), 131.70 , 128.15, 127.32 , 124.85 , 122.51 , 122.15, 79.82 , 29.13. HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$: 451.58, found: 451.16. Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$: C, 77.13; H, 5.58; N, 3.10; O, 7.09; S, 7.10; found: C 75.19, H 4.97, N 3.28, S 7.98.

3.2.2 물질 특성 평가

합성은 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카겔 60G (입자의 크기: 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 반응의 중간체는 Bruker AVANCE-300 ^1H -NMR spectrometer을 통하여 확인하고, 최종물질은 300MHz ^1H -NMR, 300MHz ^{13}C -NMR, 원소분석기(elemental analysis), 기체 크로마토그래피 질량분석(gas chromatography mass)을 통하여 최종 확인하였다. DFT 및 TD-DFT 계산은 (basis set: B3LYP 6-31G d, p) 3D chemdraw을 통해 mol2파일을 만든 후, Gaussian 09 package를 통해 이루어졌다. 흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC를 사용하여 250부터 700nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼과 PLQY는 PTI QuantaMaster 40 spectrofluorometer를 사용하여 측정하였다. 저온 발광 스펙트럼은 Jasco사의 FP-6500를 사용하였고, 액체질소를 사용하여 77K의 저온에서 인광모드를 사용하여 15ms 지연 인광을 측정하였다. 순환전압전류법을 이용한 실험은 Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat Model 273A 을 사용하여 측정하였다. Glassy-carbon 작용 전극, 백금 상대 전극, Ag/Ag⁺ 기준전극을 사용하였다. 각 물질은 0.1 M TBAPF₆이 포함된 MC로 50 μM 샘플을 만들었고 50 mV/s의 스캔속도로 0에서 1.5V까지 측정하였다. Ferrocene을 기준으로 측정하였으며 다음 식: $E_{\text{HOMO}} = [-(E_{\text{Onset}} - E_{\text{Ferrocene}}) - 4.8]$ 을 통해 HOMO 에너지 준위를 계산하였다. TCSPC 실험은 PicoQuant사의 Picoharp 와 NanoHarp을 사용하여 측정하였고, 377nm laser source를 사용하였다. 자료 분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

3.2.3 소자 특성 평가

ITO 150nm 코팅된 15mm × 15mm 크기의 유리소자를 증류수, acetone, Isopropyl alcohol(IPA)에서 각각 15분씩 ultrasonication을 통해 세척한 후 사용하였다. 모든 증착은 진공도 1×10^{-4} 파스칼 이하에서 실시하였다. LiF는 0.1A/s로 증착하였다. LiF를 제외한 모든 층은 1A/s의 속도로 증착하였다. ITO와 알루미늄 금속 전극간의 접촉면적으로 인한 소자 면적은 4mm²이다. 전류밀도 (J), 전압 (V) 발광 (L) 특성은 Keithley 237 voltage source meter를 통해 측정하였고, 절대 EQE는 KONICA MINOLTA CS-2000을 이용하여 통해 측정하였다.

3.3 결과 및 논의

3.3.1 DFT 계산

설계된 분자의 최적화된 구조, 이론적 HOMO, LUMO 준위 등의 계산을 통해 기본적인 특성을 예측하고자 DFT 계산을 진행하였다.

Figure 3.1의 에너지 최적화 구조를 살펴보면, X그룹을 달리하여도 모든 유도체의 HOMO와 LUMO의 분자 오비탈의 겹침이 매우 작은 것으로 보인다. 이는 ICT 형태의 TADF 형광체가 가지는 기본적인 특징으로, 이를 통하여 ΔE_{st} 가 매우 작은 것임을 예상하였다.

한편, **Table 3.1**의 DFT 결과를 살펴보면, 페녹사진과 페노시아진을 기반으로 한 형광체에서 공통적으로 D-A-D 형태보다 D-A 형태에서 큰 밴드갭을 보였다. 이는 ICT가 D-A 형태보다 D-A-D 형태가 더 강하기 때문에 나타나는 현상으로 보인다.^{10,11} 또한 D-A-X 형태를 비교하였을 때, X그룹으로 치환된 전자주개의 세기에 따라 0.1 ~ 0.2eV까지 LUMO 에너지 준위가 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 벤조페논의 전자받개 세기를 도입된 X그룹의 전자주개 세기에 따라 변화하여 ICT의 세기의 변화를 야기하였기 때문으로 생각된다. 한편, 전자주개에 의한 HOMO 에너지 준위는 최대 0.04eV의 매우 작은 차이를 보여 X그룹의 변화에 따라 에너지 밴드갭이 차이가 나는 것을 확인하였다. 위와 같은 형태와 유도체에 따른 에너지 밴드갭의 차이를 통해 능동적인 발광영역의 조절을 기대하였다.

한편, 이론적인 ΔE_{st} 값을 확인한 결과 모든 분자에서 0.01 ~

0.04eV의 매우 작은 이론적인 ΔE_{st} 값을 가졌다. 이를 통해 X그룹을 달리하여도 TADF 현상이 발현될 것임을 예측하였다.

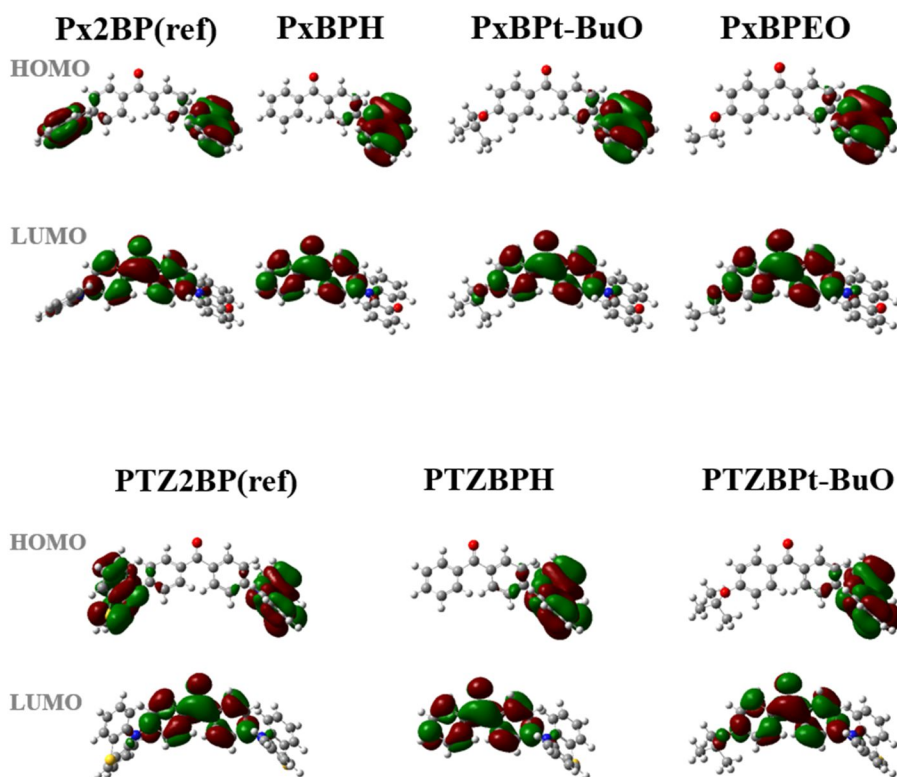


Figure 3.1 D-A-X형태 TADF 형광체의 에너지 최적화 구조

Table 3.1 DFT 계산을 통하여 얻어진 D-A-X형태 TADF 형광체의 이론적인 분자 오비탈 결과

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV) ^{a)}	ΔE_{ST} ^{b)}
Px2BP	-4.81	-2.20	2.62	0.04
PxBPH	-4.73	-1.99	2.75	0.01
PxBPt-BuO	-4.71	-1.90	2.81	0.01
PxBPEO	-4.69	-1.77	2.91	0.01
PTZ2BP	-5.11	-2.19	2.92	0.01
PTZBPH	-5.05	-1.97	3.08	0.01
PTZBPt-BuO	-5.03	-1.88	3.15	0.01

^{a)} DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 HOMO 와 LUMO 준위로부터 계산하였다.

^{b)} TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 최저 일중항과 삼중항 준위로부터 계산하였다.

3.3.2 광 물리적 특성

Figure 3.2와 Figure 3.3은 페녹사진 전자주개 기반의 D-A-X 형태 TADF 형광체의 흡광 및 발광 스펙트럼이다. 흡광 스펙트럼에서 모든 유도체의 광학적 에너지 밴드갭 증감의 경향성은 DFT 결과와 매우 잘 일치하였다. Table 3.2의 광학적 특성을 살펴보면, DFT 결과에서 기대하였던 바와 같이, D-A-D 형태의 **Px2BP**에 비하여 D-A형태인 **PxBPH**에서 단파장으로 14nm가량 이동하는 것을 확인하였다. 이는 일반적으로 D-A형태의 ICT보다 D-A-D형태의 ICT가 더 강한 ICT를 형성하기 때문으로 해석된다.^{10,11} 한편, **PxBPH**와 **PxBPt-BuO**, **PxBPEO** 를 비교하였을 때는 유도체의 전자주개 세기에 따라 최대 12nm가량 더 단파장으로 이동된 발광을 하는 것으로 확인되었다.

일반적인 염기시약인 알콕사이드 염기단의 염기도는 tertiary butoxide, ethoxide 순이다. 따라서 전자주개 특성 또한 위와 같은 경향성을 가질 것이라 생각된다. 즉 치환기로 ethoxide 에서 tertiary butoxide로 갈수록 벤조페논의 페녹사진으로부터의 전자받개 특성을 감소시켜 단파장으로 이동할 것으로 예상하였다. 그러나, DFT 계산 결과와 실험을 통해서도 예상과 반대의 결과를 얻었다.

이를 설명하기 위하여 하멧식(hammet equation)를 도입하였다.¹² 하멧식은 반응물의 치환기를 변화시켜가며 반응성에 미치는 치환기 효과를 이용하여 반응 메커니즘 및 전이상태의 구조를 알아보는 데 이용되는 방법 중 하나이다. 특정 작용기에 대한 시그마 값은 그 작용기가 전자를 제공하거나 끌어내는 능력에 대한 척도이다. 벤조산의 한쪽 작용기에 서로 다른 치환기를

달아줄 경우를 예로 들어보면, 치환기의 전자받개 세기가 증가할수록 벤조산의 산의 세기를 증가시켜 반응성을 증가시켜 시그마는 양의 값을 갖는다. 반면, 치환기의 전자주개 세기가 증가할수록 벤조산의 산의 세기가 감소되어 반응성이 작게 되고 시그마는 음의 값을 갖게된다. 치환기가 없는 0을 기준으로 methoxide 와 ethoxide 는 각각 -0.268, -0.25를 갖는다. 따라서 methoxide 치환기가 ethoxide 치환기보다 전자주개 특성이 강한 것을 확인할 수 있고, 염기도의 경향상 tertiary butoxide는 ethoxide 보다 낮은 전자주개 특성을 가질 것으로 유추할 수 있다. 하멧식을 고려하면 위의 결과는 하멧식의 실험적 결과와 잘 일치한다. 이를 통하여 하멧식을 이용하여 전자주개 특성의 세기의 경향성을 확인할 수 있었으며, 이러한 전자주개 세기에 따라 발광 파장 및 에너지 밴드갭을 능동적으로 조절할 수 있음을 확인 하였다.

Figure 3.4와 **Figure 3.5**은 페노사이아진 전자주개 기반 D-A-X 형태 TADF 형광체의 흡광 및 발광 스펙트럼이다. **Table 3.2**의 광학적 특성을 살펴보면, 발광 스펙트럼의 경향성은 페녹사진과 일치한다. 그러나, 페노사이아진의 경우 분자자체의 특이한 특성으로 인하여 두개의 ICT 발광을 하고, 이로 인하여 각 분자에서 442nm, 413nm, 413nm 의 CT 밴드가 흡광 영역에 나타남에 따라, DFT결과와 다르게 광학적 에너지 밴드 갭은 경향성이 없는 것으로 보인다.

Figure 3.6은 solid solution 상태에서도 발광영역이 조절되는지 살펴보기 위해 PMMA에 3wt%로 도핑 된 필름의 발광 스펙트럼을 측정하였다. 기본적인 발광 스펙트럼의 경향성은 용액상과

일치하는 것으로 보인다. 그러나 주목할 점은 X 그룹으로 tertiary butoxide 그룹이 도입된 **PxBPt-BuO**의 경우, 미세하게 발광영역이 조절될 뿐만 아니라, 더 단파장영역으로 발광하는 **PxBPEO**에 비해 FWHM이 더 감소된 것으로 보인다. 이는 tertiary butoxide 자체의 큰 입체장애로 인하여 분자간 상호작용을 막기 때문으로 생각된다.

폐녹사진 기반 유도체의 TADF 가능성을 확인하고자, 저온 발광 스펙트럼 (**Figure 3.7**)을 통해 삼중항 준위를 확인하였다. 저온 발광 스펙트럼에서는 상온 발광 스펙트럼과 유사하게 발광 영역이 D-A-D, D-A, D-A-X의 형태로 분자의 형태가 변형됨에 따라 단파장으로 이동하는 결과를 얻었다. **Table 3.4**와 같이 이를 통해 얻어진 유도체들의 ΔE_{ST} 는 0.25eV 이하로 매우 작은 것을 확인 할 수 있었다.

더 명확한 TADF의 근거를 확인하기 위하여 TCSPC 실험을 통해 발광 수명을 측정하였다. 먼저 폐녹사진 기반 유도체의 측정결과 짧은 발광은 분자의 ICT의 세기가 감소할수록 26ns에서 16ns으로 짧아졌다. 한편, 지연발광수명은 ICT의 세기가 감소할수록 12 μ s에서 20 μ s으로 길어졌다. 이는 ICT의 세기가 감소함에 따라 ΔE_{ST} 가 비교적 커지기 때문으로 생각된다.¹³ 이러한 경향성은 전자주개를 페노사이아진으로 바꾸어도 유사한 경향성을 보임을 확인하였다. 형태를 달리하였을 때, 미세한 광-물리적 특성의 변화는 야기되었으나, 모든 물질에서 수십 마이크로초 단위의 지연형광을 보여 TADF 특성을 확인하였다.

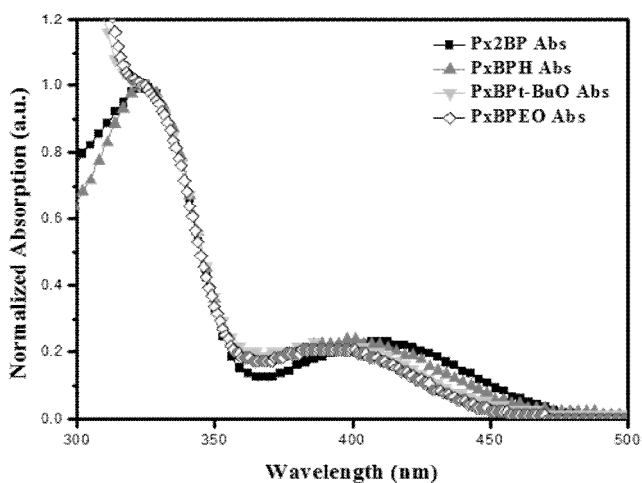


Figure 3.2 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 Toluene 용매하에 얻은 폐녹사진 전자주개 기반 D-A-X 형태 TADF 형광체의 흡광 스펙트럼

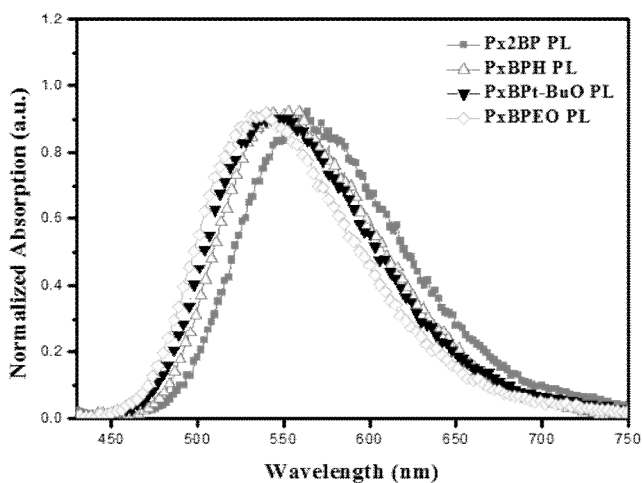


Figure 3.3 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 Toluene 용매하에 얻은 폐녹사진 전자주개 기반 D-A-X 형태 TADF 형광체의 발광 스펙트럼

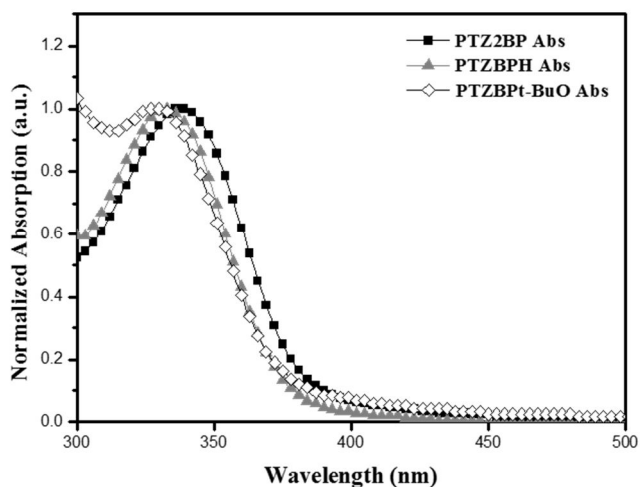


Figure 3.4 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 Toluene 용매하에 얻은 페노시아진 전자주개 기반 **D-A-X** 형태 TADF 형광체의 흡광 스펙트럼

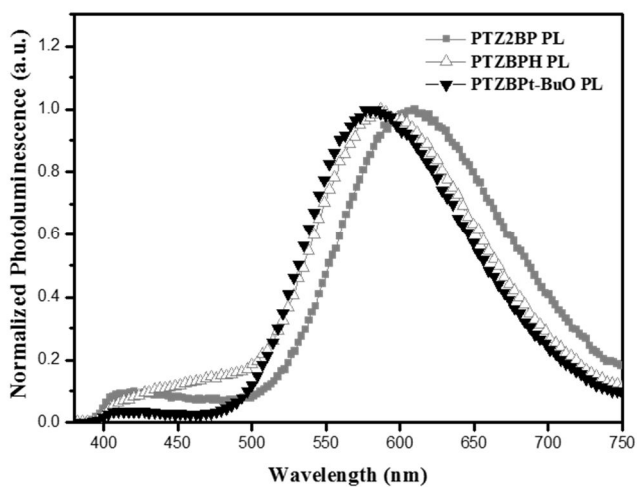


Figure 3.5 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 Toluene 용매하에 얻은 페노시아진 전자주개 기반 **D-A-X** 형태 TADF 형광체의 발광 스펙트럼

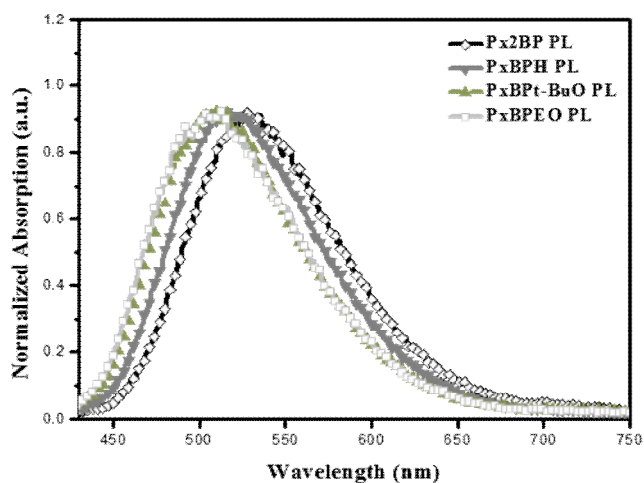


Figure 3.6 페녹사진 전자주개 기반 형광체를 PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 필름의 발광 스펙트럼

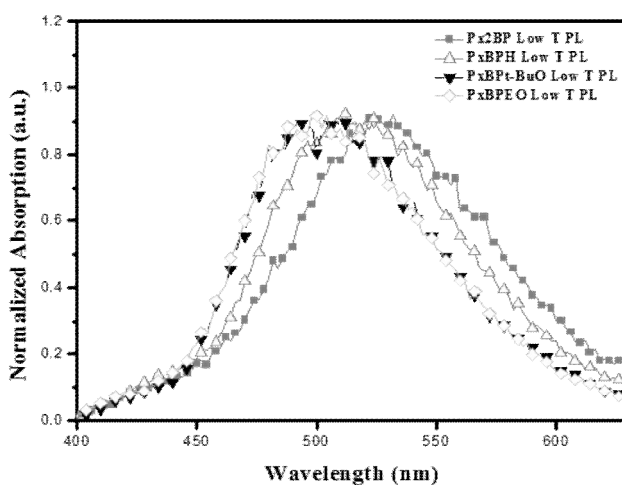


Figure 3.7 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 2Me-THF 용매하에 얻은 페녹사진 전자주개 기반 TADF 발광체의 저온 발광 스펙트럼

Table 3.2 페녹사진 기반 **D-A-X** 형태 형광체의 광학적 특성

	Px2BP	PxBPH	PxBPt-BuO	PxBPEO
$\lambda_{\text{abs.sol}}$ (nm) ^{a)}	324,412	324,400	324,391	324,391
$\lambda_{\text{em.sol}}$ (nm) ^{a)}	564	550	545	538
$\lambda_{\text{em.film}}$ (nm) ^{b)}	528	518	508	508
E_g^{opt} (eV) ^{c)}	2.51	2.62	2.68	2.71
FWHM ^{b)}	96	94	97	101
ϕPL ^{d)}	45	52	63	59

a) $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 농도 Toluene 용매하에 측정.

b) PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정.

c) 광학적 밴드갭은 흡수 끝($\lambda_{\text{onset.sol}}$) 다음 식: E_g^{opt} (eV) = $[1240/\lambda_{\text{onset.sol}}(\text{nm})]$ 을 통하여 계산.

d) PLQY는 quartz위의 파우더 상태에서 측정

Table 3.3 페노사이아진 기반 **D-A-X** 형태 형광체의 광학적 특성

	PTZ2BP	PTZBPH	PTZBPt-BuO
$\lambda_{\text{abs.sol}}$ (nm) ^{a)}	337,442	332,413	328,413
$\lambda_{\text{em.sol}}$ (nm) ^{a)}	412,579	408,563	407,556
E_g^{opt} (eV) ^{c)}	2.28	2.74	2.18
ϕPL ^{d)}	15.1	21.5	15.7

a) c) d) 위와 동일.

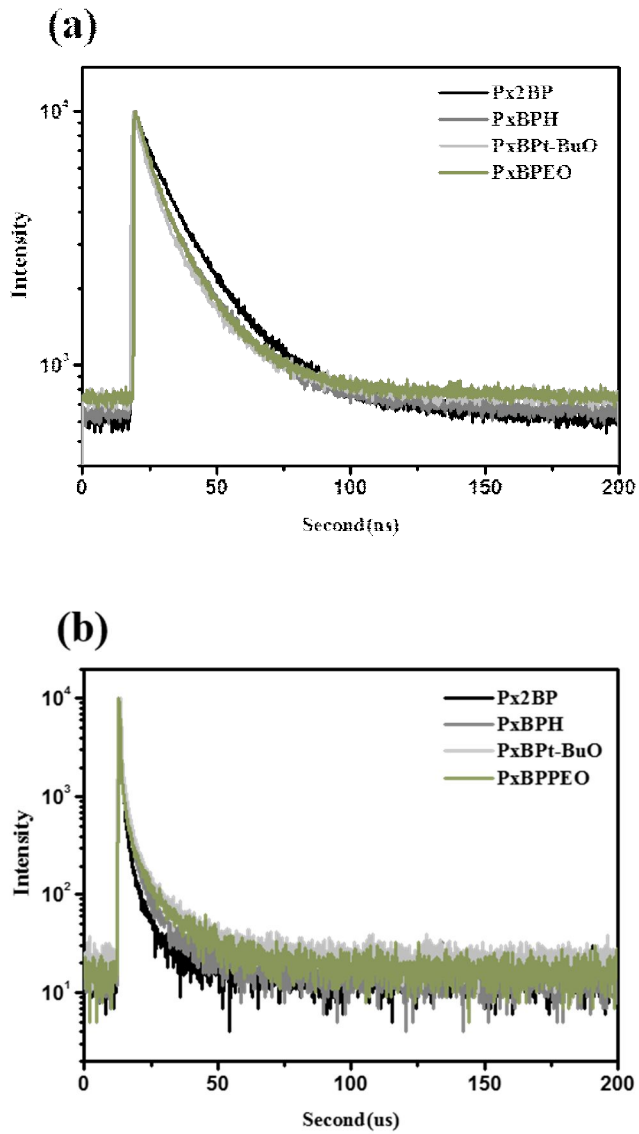


Figure 3.8 페녹사진 기반 D-A-X 형태 형광체의 TCSPC 측정 결과.
PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정

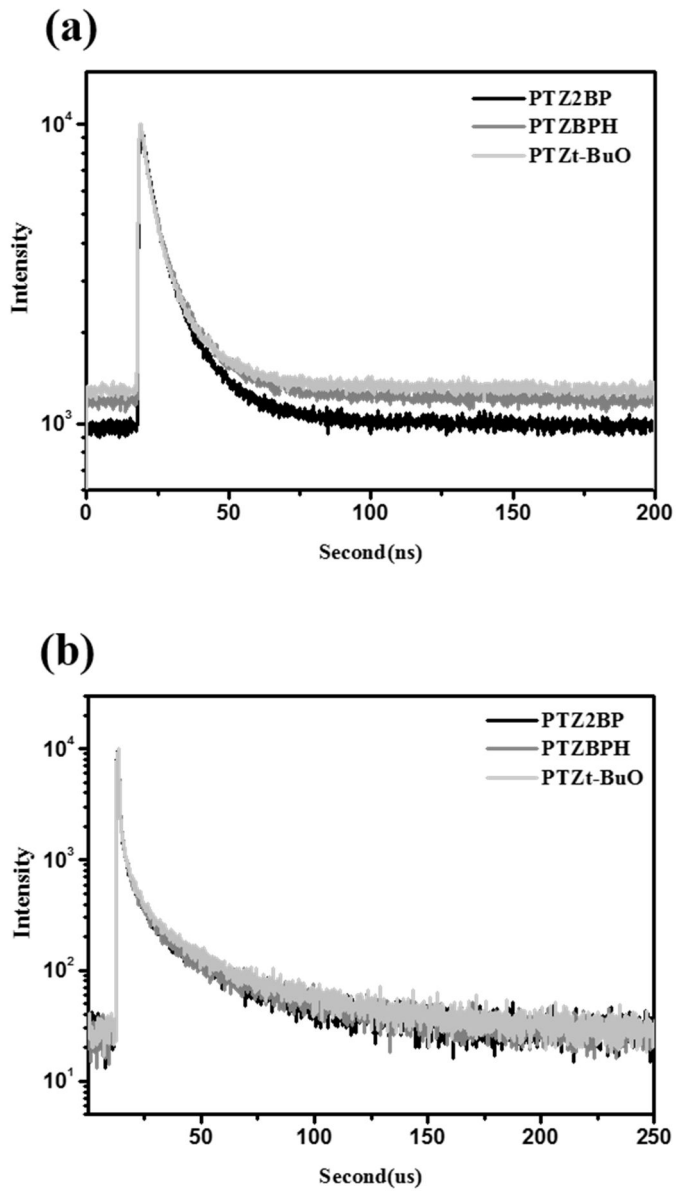


Figure 3.9 페노시아진 기반 **D-A-X** 형태 형광체의 TCSPC 측정 결과. PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정

Table 3.4 D-A-X 형태 형광체의 광-물리적 특성

	td(ns) / χ^2 ^{a)}	td(μ s) / χ^2 ^{a)}	E_T [eV] ^{b)}	ΔE_{ST} ^{c)} ΔE_{ST} ^{d)}
Px2BP	26/1.132	12/0.990	2.33	0.18/(0.04)
PxBPH	20/1.128	16/0.986	2.42	0.20/(0.01)
PxBPt-BuO	20/1.074	17/0.991	2.48	0.20/(0.01)
PxBPEO	19/1.055	19/1.019	2.48	0.23/(0.01)
PTZ2BP	15/1.108	34/1.058	-	-(0.01)
PTZBPH	15/1.146	44/1.065	-	-(0.01)
PTZBPt-BuO	14/1.102	44/1.079	-	-(0.01)

^{a)} PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정.

^{b)} 77K저온 발광스펙트럼의 첫번째 봉우리로부터 다음식 : E_T (eV) = $[1240/\lambda_{peak}(nm)]$ 을 통해 계산.

^{c)} 흡수 끝으로부터 얻은 광학적에너지 밴드갭[eV]과 E_T [eV]을 통하여 계산.

^{d)} 괄호안은 TD-DFT를 통하여 얻은 값.

3.2.4 전기화학적 특성

전기화학적 특성을 CV를 통해 측정하였다. **Figure 3.10**은 전압에 따른 전류의 변화를 측정한 그래프이다. 전기화학적 특성은 **Table 3.5**에 간략히 요약하였다. DFT에서 예측했던 바와 같이 형태를 달리 하여도 HOMO 준위는 전자주개인 페녹사진과 페노사이아진에 기인하므로, 각각 $-5.11 \sim -5.14\text{eV}$ 로 거의 유사한 값을 보였다. 이는 페녹사진과 페노사이아진의 전자주개 세기가 비슷하기 때문일 것으로 생각된다. 한편, 흡수 끝으로부터 계산된 LUMO에너지 준위는 다소 큰 차이를 보였다. D-A-D형태보다 D-A형태가 높은 LUMO 에너지 준위를 보였고, 앞서 기술한 바와 같이 이는 D-A-D 형태보다 D-A 형태가 ICT 세기가 강하기 때문으로 보인다. 한편, D-A-X 형태에서는 X그룹의 전자주개 세기가 강해짐에 따라 벤조페논 전자받개의 세기가 약해지며 증가하는 경향성을 보인다.

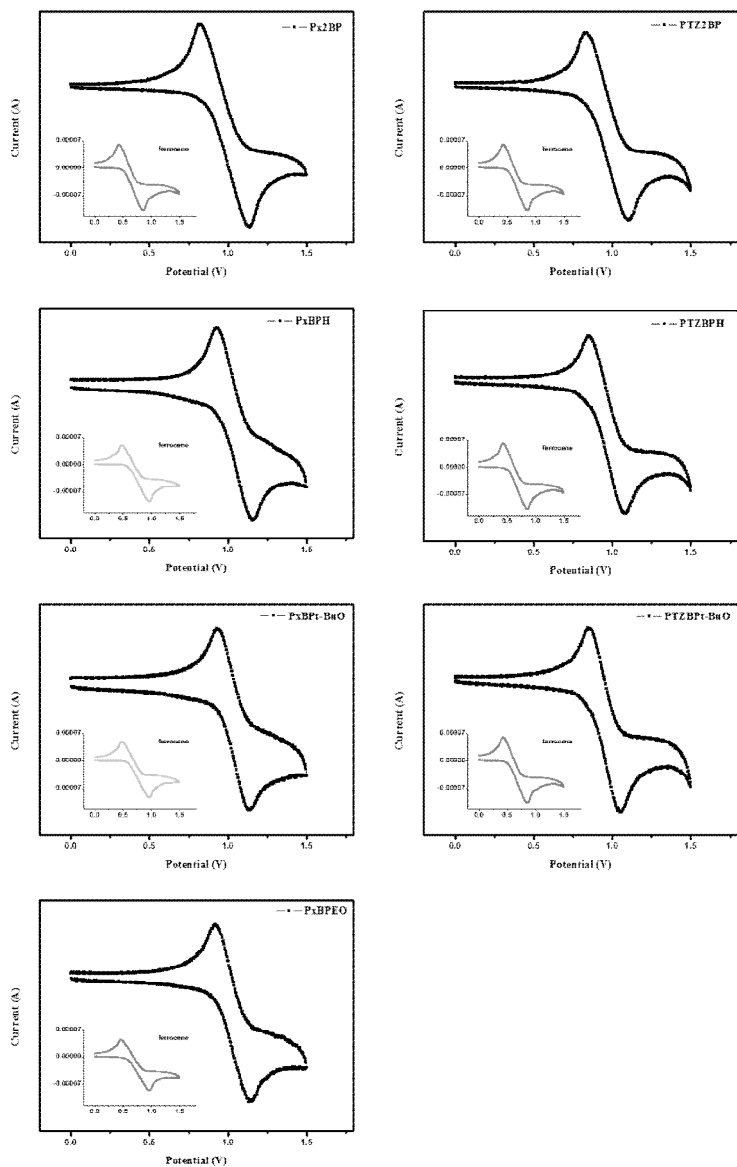


Figure 3.10 왼쪽 위부터 Px2BP, PxBPH, PxBPt-BuO, PxBPEO, PTZ2BP, PTZBPH, PTZBPt-BuO 의 순환전류법 측정. 작은 그래프의 회색선은 기준인 ferrocene의 CV 결과.

Table 3.5 D-A-X 형태 형광체의 전기화학적 특성

	E_g^{opt} (eV)	$E_{\text{HOMO,sol.}}$ (eV) ^{a)}	$E_{\text{LUMO,sol.}}$ (eV) ^{b)}
Px2BP	2.51	-5.14	-2.63
PxBPH	2.62	-5.14	-2.52
PxBPt-BuO	2.68	-5.14	-2.46
PxBPEO	2.71	-5.14	-2.43
PTZ2BP	2.28	-5.11	-2.82
PTZBPH	2.74	-5.12	-2.38
PTZBPt-BuO	2.18	-5.14	-2.96

a) 용액 상태의 CV 측정

b) 용액 상태의 CV와 E_g^{opt} 으로부터 계산

3.2.5 OLED 소자 특성

OLED 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 EL 소자를 제작하였다. 디바이스 구조는 논문으로 보고된 **Px2BP**를 기준으로 하였으며, ITO (150 nm)/MoO₃(5nm) / α -NPD (60 nm)/mCP(10nm):dopant 3v%(20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)이다.

공통층은 MoO₃ (Molybdenum oxide, 전하주입층) α -NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine 전하전달층) mCP(1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene, 전하전달층, 호스트) TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole, 전자전달층)이며, 자세한 화학구조는 **Figure 3.11**에 정리하였다.

Figure 3.13와 **Table 3.6**은 D-A-X 형태 TADF 형광체의 소자측정 결과이다. 합성된 물질의 에너지준위가 변화하면서 IVL특성이 다소 변화한 특성을 보였으나, EQE는 9~10%대로 기준인 **Px2BP**와 유사한 효율을 보이며 TADF 형광체의 특성을 유지하였다.

또한 의도했던 바와 같이 페녹사진과 벤조페논의 조합에 의하여 TADF의 특성은 유지하되 형태의 변형에 따라 발광영역이 최대 32nm 이동하였다. 이로서 도입부에서 의도했던 분자설계전략이 잘 적용되었음을 확인할 수 있었다. 특히 **PxBPt-BuO**는 **Px2BP**, **PxBPH**보다 좁은 발광파장을 나타내었는데, 이는 광학적 특성에서 이미 언급한 바와 같이 부피가 큰 tertiary butoxide 유도체가 분자간 상호작용을 적게 유도하기 때문으로 생각된다.

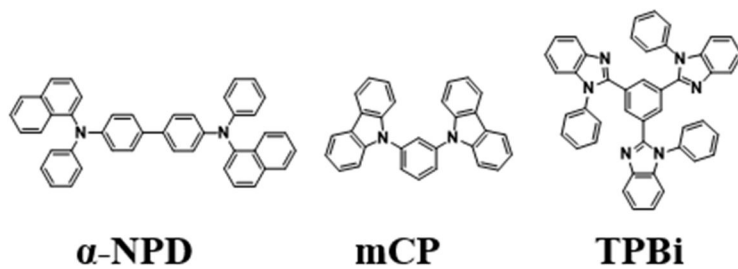


Figure 3.11 공통층의 화학구조

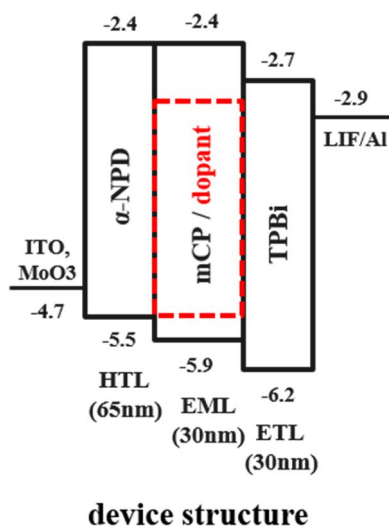


Figure 3.12 OLED 소자 구조

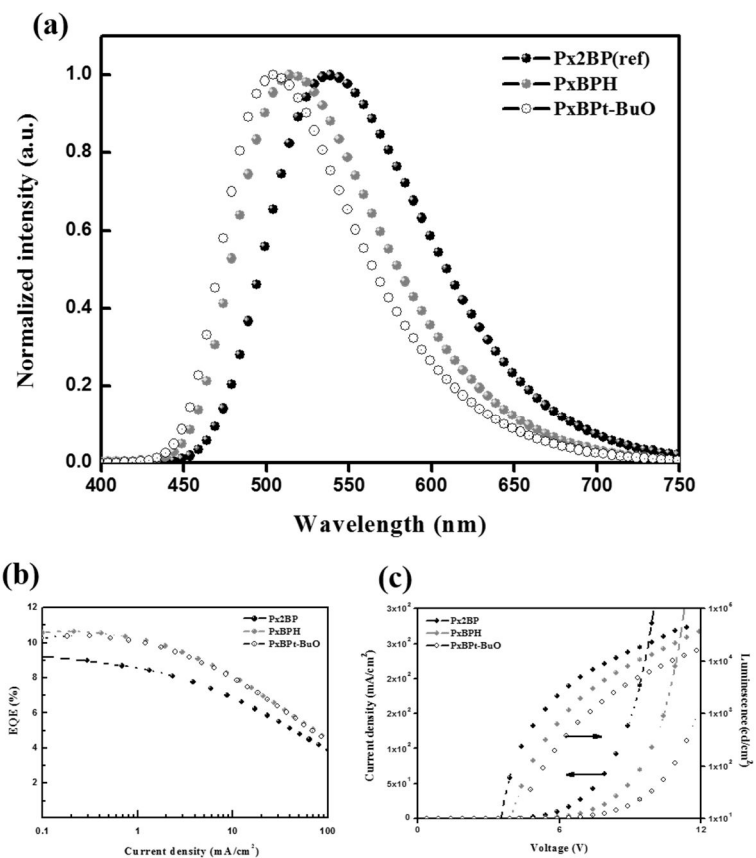


Figure 3.13 (a) D-A-X형태 형광체의 EL 특성. (b) D-A-X형태 형광체의 EQE 특성 (c) D-A-X형태 형광체의 IVL 특성.

Table 3.6 D-A-X형태 형광체의 OLED 소자 특성

Device	EL(nm)	Von	Lmax	Max CE	EQE(%)	FWHM
Px2BP(ref)	541	3.2	43296	29.0	9.2	113
PxBPH	516	3.6	43650	31.5	10.6	103
PxBPt-BuO	509	3.6	31199	29.5	10.4	94

3.4 결론

최근 TADF 형광체를 개발하기 위해 다양한 전자주개와 전자받개의 조합을 통하여 다양한 형태의 TADF 구조체에 대한 연구가 활발하다. TADF 발광체의 발광영역은 D-A의 강도에 따라 발현되는 ICT에 의해 1차적으로 조절된다. 그러나 이와 같이 단순히 전자주개와 전자받개를 바꾸어 ICT의 강도를 조절하는 방법은 TADF현상을 유지하며 파장을 능동적으로 조절하기 어렵다는 한계점을 가진다. 이와 같은 한계를 극복하고자, 본 연구에서는 TADF 형광체의 형태 변화를 유도하여 발광영역을 능동적으로 조절하는 실험을 진행하였다.

TADF 형광체로서 좋은 특성을 보였던 페녹사진과 벤조페논을 기반으로, 기존 D-A-D형태를, D-A, D-A-X의 형태로 변형하고, X그룹에 서로 다른 전자주개 특성을 갖는 알콕시 기반의 분자를 치환함으로써 미세하게 발광영역을 조절하였다. 위 분자를 기반으로 OLED에 적용하였을 때 약 10%의 EQE를 보고하며 TADF특성을 보임을 확인하였고, 발광영역이 541nm에서 509nm로 명확하게 변화하여 의도했던 분자설계전략이 잘 적용됨을 증명하였다. 특히 tertiary butoxide 치환기는 자체의 부피가 큰 특성으로 인하여 분자간 상호작용을 막음으로써, 발광영역을 조절할 뿐만 아니라, 색순도를 증가하는 부차적인 효과까지 얻을 수 있음을 확인하였다. 이와 같은 분자설계전략은 2차적으로 능동적인 발광영역 조절을 통해 더 명확한 색을 구현하는 유용한 방법으로써, 활용성이 높을 것으로 기대된다.

3.5 참고문헌

- 1 Z. Xie, C. Chen, S. Xu, J. Li, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Z. Chi, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54*, 7181-7184.
- 2 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature (London, U. K.)* **2012**, *49*, 234-238.
- 3 Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat Photon* **2014**, *8*, 326-332.
- 4 H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 11392-11394.
- 5 M. Taneda, K. Shizu, H. Tanaka, C. Adachi, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 5028-5031.
- 6 Y. Sagara, K. Shizu, H. Tanaka, H. Miyazaki, K. Goushi, H. Kaji, C. Adachi, *Chemistry Letters* **2015**, *44*, 360-362.
- 7 Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 14706-14709.
- 8 I. H. Lee, W. Song, J. Y. Lee, S.-H. Hwang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8834-8838.
- 9 S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zhang, C. Adachi, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 6402-6406.
- 10 G. Qian, B. Dai, M. Luo, D. Yu, J. Zhan, Z. Zhang, D. Ma, Z. Y. Wang, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6208-6216.
- 11 T. Tao, B.-B. Ma, Y.-X. Peng, X.-X. Wang, W. Huang, X.-Z. You, *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 8669-8679.
- 12 L. P. HAMMETT, *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*.
- 13 B. Li, H. Nomura, H. Miyazaki, Q. Zhang, K. Yoshida, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera, C. Adachi, *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 319-321.

Chapter 4. 새로운 백색 단분자 TADF 형광체의

설계 전략 및 OLED의 적용

4.1 도입

백색 유기발광다이오드(white organic light emitting diodes, 이하 ‘WOLED’)를 광원으로 하는 조명 산업이 자리를 잡아가고 있다. OLED는 구동원리 특성상 자체발광에 의한 고 휘도 및 고 효율, 빠른 응답속도, 낮은 구동 전력, 등의 장점을 가질 뿐만아니라 초 박형화 및 유연한 디스플레이, 투명한 디스플레이를 구현이 가능해 조명 설계에 무궁무진한 가능성을 제시한다.¹

최근까지 WOLED 구현하기 위하여 다양한 연구가 이루어져왔다. 특히 기존에 개발된 적 녹 청의 조합 또는 노랑 청색의 조합을 통하여 다중 발광층으로 백색을 구현하는 방식에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 그러나 이러한 방식은 복잡한 소자구조와 제조공정 과정을 필요로 하고, 소자의 발광층의 다른 수명으로 인하여 시간에 따라 색이 변하는 등의 문제점을 갖는다.^{2,3}

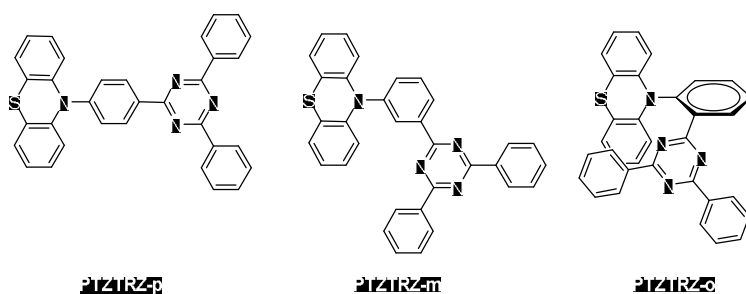
이러한 문제점을 해결하기 위하여 단분자 백색 발광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 청색 또는 녹색 발광을 하는 발광체의 엑시머 (eximer) 또는 엑시플렉스 (exciplex) 발광을 활용한 백색발광체에 대한 연구가 활발하다.^{4, 5} Jian Li 그룹에서는 백금 유기착체 단분자를 활용하여 CIE x, y가 0.33, 0.33 인 순백영역에서 EQE 20%의 효율을 보고하였다.⁶ 그러나, 전이금속 기반의 인광체는 효율은 매우 높지만, 재료의 비용자체가 매우 비싸다는 단점을

가지며, 위와 같은 집합체에 의한 백색 분자는 백색의 색순도를 조절하기 위한 분자의 설계가 매우 어렵다는 단점을 갖는다.^{1, 7} 본 연구실에서는 집합체에 의한 백색 발광이 아닌 stoke shift가 매우 큰 ESIPT 형광체의 광학적 특성을 이용하여 단분자 기반의 WOLED를 보고한바 있다.^{8,9} 그러나, 효율이 매우 낮은 수준이다.¹⁰

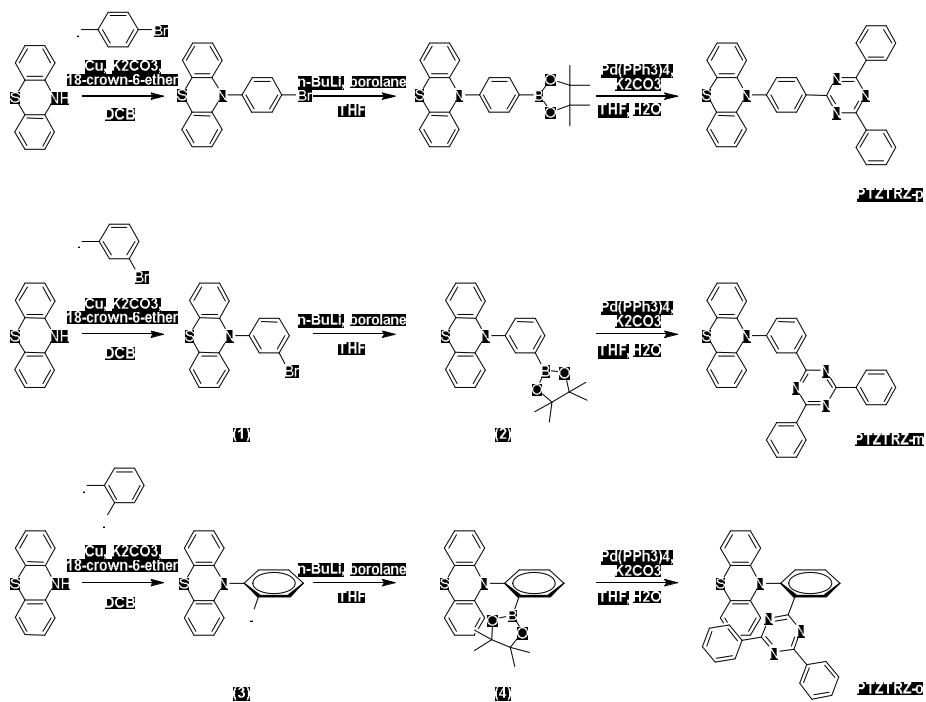
한편 최근 형광체임에도 불구하고 삼중항을 열적으로 활성화하여 활용하는 TADF 물질에 대한 연구가 활발하다.^{11,12} 이러한 배경에 따라 최근 백색 발광을 하는 TADF 형광체에 대한 연구가 보고되고 있다. 그러나, 위 TADF 형광체는 일반적으로 OLED에서 구현하는 dopant 상태에서는 낮은 형광효율을 가질 뿐만 아니라, 고체상태에서는 다른 발광 특성을 보이며, 아직까지 WOLED의 EL로서 적용된 바 없다.^{13, 14, 15}

본 연구에서는 이러한 연구적 배경에 따라 유기물만으로 도펀트 상태에서 백색 발광을 하는 TADF 물질을 설계하였다. 설계의 배경은 보고된 페노사이아진과 트리아진 (triazine)에 의해 이중 CT 발광을 하는 **PTZTRZ-p**을 기반으로 하였다. 페노사이아진은 큰 원소인 황에 의하여 자체적으로 껴여있는 구조를 가지고 있는데, 이러한 이유로 두가지의 회전이성질체 (rotamer)가 존재함에 따라 이중 CT 발광을 하는 특이한 특성을 가지고 있다.¹⁶ 또한, 큰 입체장애에 의하여 TADF의 전자주개로 연구된 바 있다.¹⁷ 이러한 특이한 특성을 갖는 페노사이아진을 전자주개로하여 전자받개를 기존과 같이 트리아진으로 활용하되 기존 분자에서는 연결고리인 페닐기의 para위치에 전자주개와 받개를 유도하였다면, 본 설계에서는 meta 와 ortho의 위치로 분자를 설계하여 TADF 특성이

유지됨과 동시에 이중 ICT 발광이 잘 일어나도록 하였다. 선행된 연구에 의하면 para에서 meta로 전자주개와 전자받개를 연결하면 일중항과 삼중항이 모두 단파장으로 이동하고, ΔE_{ST} 가 작아지는 현상을 보였다.¹⁸ 이러한 선행연구의 결과를 기초로 **PTZTRZ-p**에서 보였던 이중 CT발광을 통해 백색발광을 하도록 설계하였다.



Scheme 4.1 PTZTRZ-p,m,o의 구조와 명칭



Scheme 4.2 PTZTRZ- p,m,o의 합성

4.2 실험

4.2.1 합성

별도의 언급이 없는 한 시약은 Aldrich, TCI, Alfa Aesar 등의 업체를 통해 구매하여 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 TLC를 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV램프의 254, 365nm 빛을 이용해 확인하였다. Reference인 **PTZTRZ**(Scheme 4.1 **PTZTRZ-p**)는 보고된 방법으로 합성하였다.¹⁶

10-(3-bromophenyl)-10H-phenothiazine (1)의 합성: phenothiazine (5g, 25.1mmol), copper powder(1.76g, 27.6 mmol), 18-Crown 6-Ether(0.663g, 2.51mmol) Potassium carbonate (8.67g 62.7mmol) 을 RBF에 넣어 Argon 분위기화 한 후 1-bromo-3-iodobenzene (7.8g, 27.6 mmol)과 1,2-Dichlorobenzene (DCB, 50 mL)을 넣어 녹인후 180 °C 에서 환류반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 (DCM/n-hexane 1/10, v/v) MeOH으로 washing하여 흰색의 파우더 화합물 (1)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.61 – 7.27 (m, 2H), 7.08 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 6.99 – 6.78 (m, 2H), 6.40 – 6.26 (m, *J* = 8.1 Hz, 1H).

10-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-10H-phenothiazine (2)의 합성: 화합물 1(1.88g, 3.86mmol)을 RBF에 넣은 후, distilled THF 50ml에 녹인다. 드라이아이스를 이용하여 77K으로

온도를 내린 후, 1.5M n-Butyllithium solution(3.62ml 5.79mmol) dropwise 방법으로 넣어 천천히 반응한다. 1시간 후, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(0.46ml, 5.79mmol) 을 넣은 후 상온으로 천천히 온도를 올린다. 완료된 반응물을 brine(300 mL)에 넣어 CHCl₃으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 (DCM/n-hexane 1.4, v/v) 흰색의 파우더 화합물 (2)을 얻었다.(1.35g 63.6%) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.91 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 7.1, 1.9 Hz, 2H), 6.81 (dd, *J* = 13.1, 7.4 Hz, 4H), 6.15 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.35 (s, 12H).

10-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10H-phenothiazine (PTZTRZ-m) 의 합성: 화합물 2(1.35g, 3.37mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)(0.388mg, 0.34mmol) 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (0.99g, 3.7mmol)에 Potassium carbonate (2N aqueous solution 15ml)와 THF, 30ml을 넣어 녹인후 Argon 분위기화 한 후 75 °C 에서 1일간 환류반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, CHCl₃ 단독 용리액에 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 EA를 이용하여 재결정하여 흰노랑색의 파우더 화합물(PTZTRZ-m)를 얻었다. (1.5g. 88%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.92 – 8.84 (m, 2H), 8.78 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 4H), 7.64 – 7.54 (m, 6H), 7.51 – 7.44 (m, 2H), 7.20 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 2H), 7.08 – 7.00 (m, 2H), 6.97 (td, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 2H), 6.71 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz,

2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 172.08 , 170.98 , 144.30 , 141.78 , 139.56 , 136.15 , 135.07 , 132.92 , 131.30 (d, $J = 3.1$ Hz), 129.26 , 128.86 (d, $J = 11.3$ Hz), 127.15 (d, $J = 14.3$ Hz), 122.92 , 120.76 , 116.62 . ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 172.17 , 171.75 , 143.98 , 139.84 , 138.35 , 136.10 , 133.76 , 133.58 , 132.62 , 129.27, 128.66 , 127.01 , 126.46 , 122.11 , 119.14 , 115.79 . HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$: 506.63, found: 506.16. Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$: C, 78.24; H, 4.38; N, 11.06; S, 6.33; found: C 78.01, H 4.34, N 11.14 S 6.50.

10-(2-iodophenyl)-10H-phenothiazine (3)의 합성: 10-(3-bromophenyl)-10H-phenothiazine(Scheme 4-2. 1)과 같은 방법으로 합성하였다. TLC 상으로 반응의 진행을 확인 후 간단한 정제를 통해 in situ로 다음 반응을 진행하였다.

10-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-10H-phenothiazine (4)의 합성 화합물 3(0.75g, 1.87mmol)을 RBF에 넣은 후, distilled THF 50ml에 녹인다. 드라이아이스를 이용하여 77K으로 온도를 내린 후, 1.5M n-Butyllithium solution(1.44ml 2.31mmol) dropwise 방법으로 넣어 천천히 반응한다. 1시간 후, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(0.18ml, 2.31mmol) 을 넣은 후 상온으로 천천히 온도를 올린다. 완료된 반응물을 brine(300 mL)에 넣어 CHCl_3 으로 유기층을 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조한후 증발기를 이용하여 용매를 제거한다. 농축된 반응물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 (DCM/n-hexane

1.4, v/v) 흰색의 파우더 화합물 (4)을 얻었다.(0.07g 9.3%) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (s, 1H), 7.64 (d, J = 18.3 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 46.7 Hz, 6H), 5.88 (s, 3H), 1.07 (s, 12H).

10-(2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10H-phenothiazine

(PTZTRZ-o)의 합성: 화합물 4(0.07g, 0.17mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)(0.02g, 0.02mmol) 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (0.051g, 0.19mmol)에 Potassium carbonate (2N aqueous solution 15ml)와 THF 30ml을 넣어 녹인후 Argon 분위기화 한 후 75 °C 에서 1일간 환류반응한다. 완료된 반응물을 상온으로 온도를 낮춘 후, CHCl_3 단독 용리액에 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제한 후 EA를 이용하여 재결정하여 흰노랑색의 파우더 화합물(PTZTRZ-o)를 얻었다. (0.04g. 45%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.57 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 7.83 (s, 1H), 7.72 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 16.9, 8.3 Hz, 3H), 7.41 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 6.86 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 6.79 – 6.67 (m, 4H), 6.13 (d, J = 8.2 Hz, 2H). HRMS(FAB, m/z): Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$: 506.63, found: 506.16. Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$: C, 78.24; H, 4.38; N, 11.06; S, 6.33; found: C 78.24, H 4.37, N 11.00 S 6.38.

4.2.2 물질 특성 평가

합성은 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카겔 60G (입자의 크기: 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 반응의 중간체는 Bruker AVANCE-300 ^1H -NMR spectrometer을 통하여 확인하고, 최종물질은 300MHz ^1H -NMR, 300MHz ^{13}C -NMR, 원소분석기(elemental analysis), 기체 크로마토그래피 질량분석(gas chromatography mass)을 통하여 최종 확인하였다. DFT 및 TD-DFT 계산은 (basis set: B3LYP 6-31G d, p) 3D chemdraw을 통해 mol2파일을 만든 후, Gaussian 09 package를 통해 이루어졌다. 흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC를 사용하여 250부터 700nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼과 PLQY는 PTI QuantaMaster 40 spectrofluorometer를 사용하여 측정하였다. 순환전압전류법을 이용한 실험은 Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat Model 273A 을 사용하여 측정하였다. Glassy-carbon 작용 전극, 백금 상대 전극, Ag/Ag⁺ 기준전극을 사용하였다. 각 물질은 0.1 M TBAPF₆이 포함된 MC로 50 μM 샘플을 만들었고 50mV/s의 스캔속도로 0에서 1.5V까지 측정하였다. TCSPC 실험은 PicoQuant사의 Picoharp 와 NanoHarp을 사용하여 측정하였고, 377nm laser source를 사용하였다. 자료 분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

4.2.3 소자 특성 평가

ITO가 150nm 코팅된 15mm × 15mm 크기의 유리소자를 증류수, acetone, Isopropyl alcohol(IPA)에서 각각 15분씩 ultrasonication을 통해 세척한 후 사용하였다. 모든 증착은 진공도 1×10^{-4} 파스칼 이하에서 실시하였다. LiF는 0.1A/s로 증착하였다. LiF를 제외한 모든 층은 1A/s의 속도로 증착하였다. ITO와 알루미늄 금속 전극간의 접촉면적으로 인한 소자 면적은 4mm²이다. 전류밀도 (J), 전압 (V) 발광 (L) 특성은 Keithley 237 voltage source meter를 통해 측정하였고, 절대 EQE는 KONICA MINOLTA CS-2000을 이용하여 통해 측정하였다.

4.3 결과 및 논의

4.3.1 DFT 계산

설계된 분자의 최적화된 구조, 이론적 HOMO, LUMO 준위 등의 계산을 통해 기본적인 특성을 예측하고자 DFT 계산을 진행하였다.

Figure 4.1은 페닐기의 meta 위치에 전자주개와 받개를 유도한 **PTZTRZ-m** 유도체의 에너지 최적화 구조 결과이다. 이를 통해 **PTZTRZ-m** 또한 기존의 **PTZTRZ-p**와 같이 회전이성질체로 인한 quasi-axial과 quasi-equatorial의 형태로 존재하는 것을 확인하였다. **Figure 4.2**는 두 상태의 potential energy surface 다이어그램이다. 이를 통하여 페노시아진의 회전에 따라 그림과 같이 quasi-axial형태와 quasi-equatorial형태의 두 가지 형태의 지역적 최저 에너지 상태를 갖는 것을 확인하였다. **Table 4.1**의 계산된 결과에 따르면, quasi-equatorial형태가 quasi-axial보다 약 0.06eV 안정하다. 그러나 그 차이는 크지 않기 때문에 0.03eV 차이를 보이는 **PTZTRZ-p**와 같이 두 개의 형태가 변환이 자유로울 것으로 기대되며, 따라서 같은 비율로 존재할 것으로 예상하였다.

Figure 4.3은 페닐기의 ortho 위치에 전자주개와 받개를 유도한 **PTZTRZ-o** 유도체의 에너지 최적화 구조 결과이다. 이 또한 **PTZTRZ-p**와 **PTZTRZ-m** 과 유사하게 두 가지의 형태로 존재하였다. 그러나, **Figure 4.4**의 potential energy surface 다이어그램에서는 매우 불규칙적인 에너지 변동을 보였다. 이는 분자 자체의 입체장애로 인하여 quasi-axial와 quasi-equatorial간의 변환이 쉽지 않기 때문으로 생각되며, **Table 4.1**의 계산된 결과에

따르면, 두 상태의 에너지 차이 또한 0.33eV로 비교적 커, **PTZTRZ-p**와 **PTZTRZ-m**과는 다른 양상을 보일 것임으로 예상하였다.

한편 **Table 4.2**의 계산된 결과에 따르면, 합성된 두 유도체 모두 quasi-axial와 quasi-equatorial에서 서로 다른 밴드 갭을 가지며, quasi-axial 형태에서는 약 3.5eV로 단파장영역에서, quasi-equatorial 형태에서는 약 2.9eV로 장파장영역에서 발광할 것으로 기대하였다. 두 가지 형태의 TD-DFT를 진행한 결과, 논문에서 보고된 **PTZTRZ-p**와 같이 ΔE_{ST} 에서도 큰 차이를 보였으며, 공통적으로 quasi-equatorial형태의 ΔE_{ST} 가 0.01 ~ 0.10 eV로 매우 작아 TADF 특성을 보일 것임을 예상하였다.

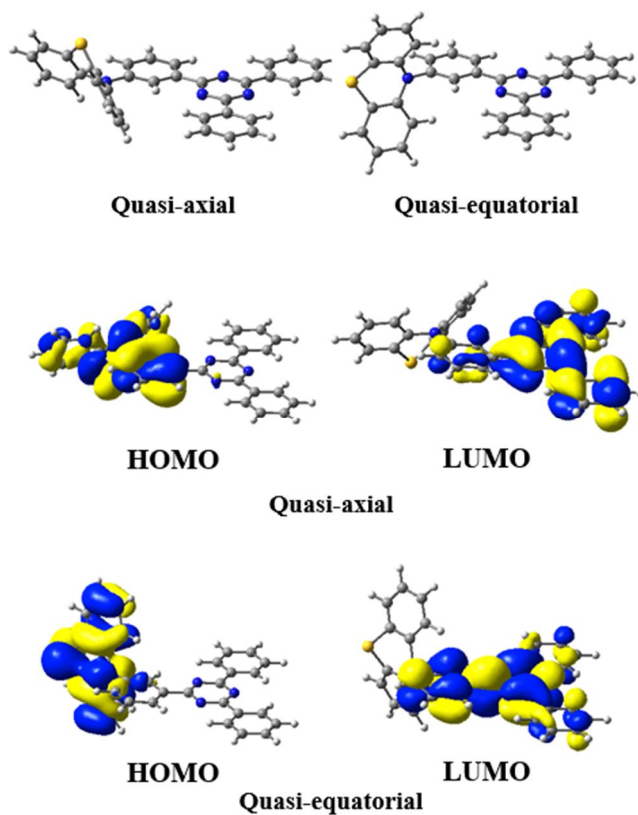


Figure 4.1 PTZTRZ-m 유도체의 에너지 최적화 구조

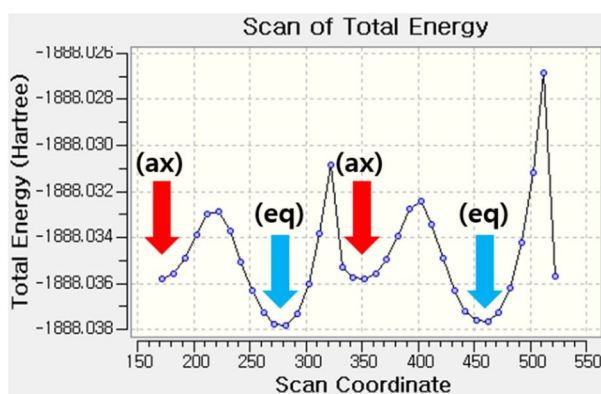


Figure 4.2 PTZTRZ-m Potential Energy Surface 다이어그램

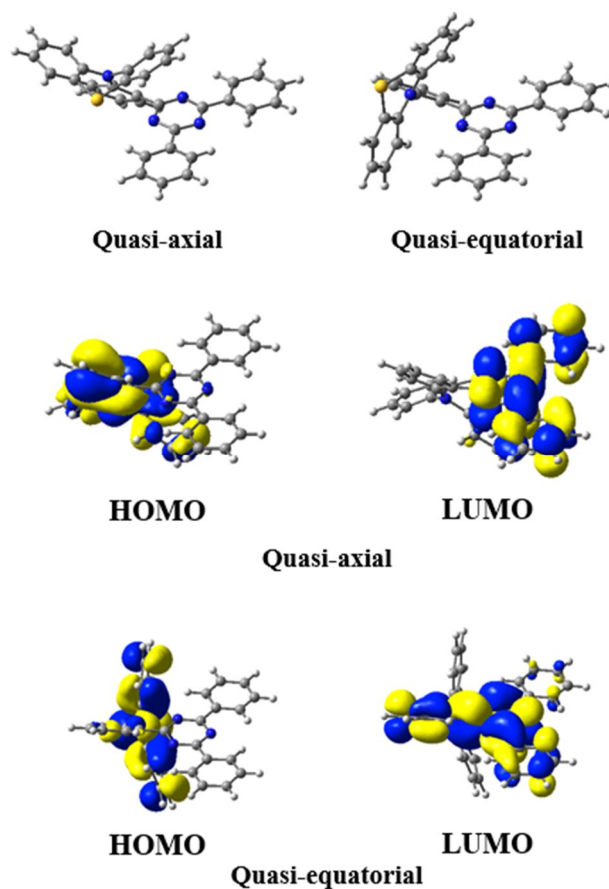


Figure 4.3 PTZTRZ-o 유도체의 에너지 최적화 구조

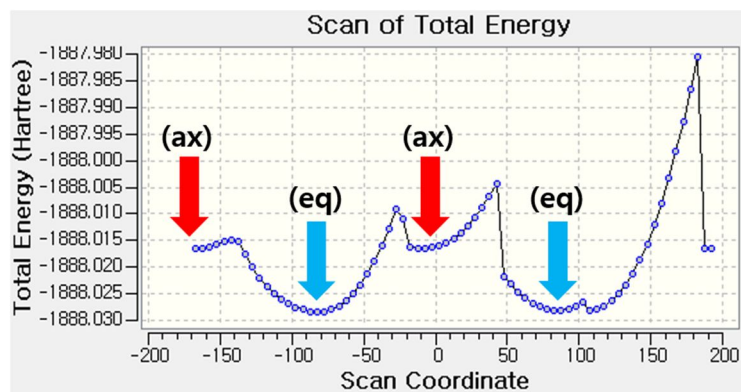


Figure 4.4 PTZTRZ-o Potential Energy Surface 다이어그램

Table 4.1 DFT 계산을 통하여 얻어진 PTZTRZ 유도체의 quasi-axial, quasi-equatorial의 에너지 차이

	Quasi-axial (eV) ^{a)}	Quasi-equatorial(eV)	$\Delta E_{(ax-eq)}$
PTZTRZ-p	-51376.56	-51376.53	-0.03
PTZTRZ-m	-51376.48	-51376.53	0.06
PTZTRZ-o	-51375.78	-51376.11	0.33

^{a)} DFT계산 결과로부터 얻어진 에너지 최적화 구조의 총 에너지로부터 계산하였다.

Table 4.2 DFT 계산을 통하여 얻어진 PTZTRZ 유도체의 이론적인 분자 오비탈 결과

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g(eV)^{a)}$	$\Delta E_{ST}^{b)}$
PTZTRZ-p(eq)	2.08	5.10	3.02	0.01
PTZTRZ-p(ax)	1.77	5.46	3.69	0.54
PTZTRZ-m(eq)	2.03	4.96	2.93	0.01
PTZTRZ-m(ax)	1.87	5.39	3.52	0.44
PTZTRZ-o(eq)	1.89	4.81	2.92	0.02
PTZTRZ-o(ax)	1.70	5.26	3.56	0.10

^{a)} DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 HOMO 와 LUMO 준위로부터 계산하였다.

^{b)} TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 최저 일중항과 삼중항 준위로부터 계산하였다.

4.2.3 광 물리적 특성

Figure 4.5 는 toluene 용매하에 얻은 PTZTRZ 유도체의 흡광 스펙트럼이다. 흡광스펙트럼의 양상을 살펴보면, PTZTRZ-p 에 비하여 PTZTRZ-m 와 PTZTRZ-o 는 매우 작은 흡광을 보이는 것으로 보인다. PTZTRZ-m 에서 흡광이 작은 이유는 공액이 끊어지는 위치이기 때문이며, PTZTRZ-o 에서 흡광이 작은 이유는 입체 장애로 인하여 HOMO 와 LUMO 간의 오비탈의 겹침이 작기 때문으로 생각된다. 한편, Figure 4.5 (b)에서 보는 바와 같이 PTZTRZ-o 와 PTZTRZ-p 에 비하여 PTZTRZ-m 의 경우 매우 청색 전이된 흡광 스펙트럼을 보인다. 이러한 특징은 선행된 연구에서도 같은 경향성을 보인 특징으로, 한편, PTZTRZ-m 의 흡광스펙트럼이 매우 청색전이된 특징으로 인하여, PTZTRZ-m 은 거의 유사한 발광강도를 갖는 두개의 ICT 발광을 하였다.¹⁸ 앞서 기술한 바와 같이 페노시아진의 경우 TADF 의 전자주개로 잘 알려진 페녹사진에 비하여 원자가 매우 큰 황원소를 가지고 있기 때문에, 해당 분자가 회전하면서 두개의 형태를 갖게 된다. 즉 DFT 결과와 같이 페노시아진의 황 원소가 평면에 수직인 방향과 수평인 방향의 두 개의 회전 이성질체를 갖게 되며, 이러한 영향으로 인하여 두 개의 ICT 를 갖는다고 보고 되어있다.¹⁶

기준으로 삼은 PTZTRZ-p 의 경우 Figure 4.7 에 제시된 광물리적 현상의 모식도와 같이 quasi-axial 형태의 ICT 발광 (409nm)을 quasi-equatorial 형태의 ICT 흡광 (421nm)이 흡수하며 에너지 전이를 통해 (562nm)로 방출하므로, 비슷한 비율로 존재할 ICT 발광세기가 매우 다르지만, PTZTRZ-m 의 경우 의도했던 바와 같이 흡광의 단파장

이동으로 인하여 흡광과 발광의 겹침이 거의 없으므로, 두 형태의 회전 이성질체가 같은 비율로 발광할 수 있게 된다. 한편 **Figure 4.6 (b)** 를 살펴보면, 이러한 명확한 이중 ICT 의 특징은 PMMA 3wt%의 상태에서도 유지가 되는 것으로 보이며, 필름상태에서 장파장 영역의 CT 발광이 두드러지는 이유는 장파장 영역의 equatorial 형태가 에너지적으로 더 안정하기 때문으로 생각된다. 이러한 해석은 파우더상태의 필름에서 유추할 수 있는데, 파우더 상태에서는 **Figure 4.6 (c)** 같이 장파장영역의 발광이 두드러지는 것으로 보인다.

한편, **PTZTRZ-o** 발광스펙트럼을 비교하면, 또 다른 양상으로, 용액상태에서는 단파장 영역이 우세하다가, PMMA 도핑 필름 및 파우더 상태에서는 장파장 영역이 우세한 것으로 보이는데, 이는 **PTZTRZ-o** 자체의 입체장애가 매우 크기 때문에 각 환경하에서 안정한 에너지가 다르기 때문으로 생각된다. 즉 고체용액상태인 PMMA 에 도핑된 상태에서는 가장 안정한 을 quasi-equatorial 형태가 위주로 존재하다가, 용액상태에서는 비교적 회전이 가능하기 때문에 quasi-axial 형태의 발광이 가능해진다. 한편, 을 quasi-equatorial 의 형태보다 quasi-axial 의 형태가 오비탈의 겹침이 크기 때문에 oscillating strength 가 크므로, 발광의 세기가 큰 것으로 보인다. **PTZTRZ** 유도체의 광학적 특성은 **Table 4.3** 에서 보는 바와 같이, 페노시아진의 특이한 분자구조체의 특성으로 인하여 모든 유도체에서 명확한 두 개의 ICT 흡광 및 발광을 함을 확인하였다. ortho, meta, para 에 따른 TADF 의 발현 양상을 확인하기 위하여 TCSPC 실험을 통해 유도체의 발광 수명을 측정하였다.

Figure 4.8 에서 보는 바와 같이 합성된 유도체에서 모두 지연된 발광 수명을 보임으로서 TADF 특성이 있음을 확인하였다. **Table 4.4** 에 서 보는 바와 같이, **PTZTRZ** 유도체의 짧은 발광 특성은 para, meta, ortho 가 각각 12, 31, 27ns 로 경향성이 전혀 없어 보였다. 이는 같은 전자주개와 전자받개를 사용하더라도, para, meta, ortho 의 치환위치에 따라 전혀 다른 ICT 를 형성하기 때문으로 생각된다. 한편, 지연발광수명은 para 에서 meta, ortho 로 갈수록 33 μ s, 30 μ s, 28 μ s 으로 감소하는데, 이는 para 에서 meta, ortho 로 갈수록 오비탈의 겹침이 작아지고, 이에 따라 ΔE_{st} 가 작아지면서 보이는 경향으로 해석된다.

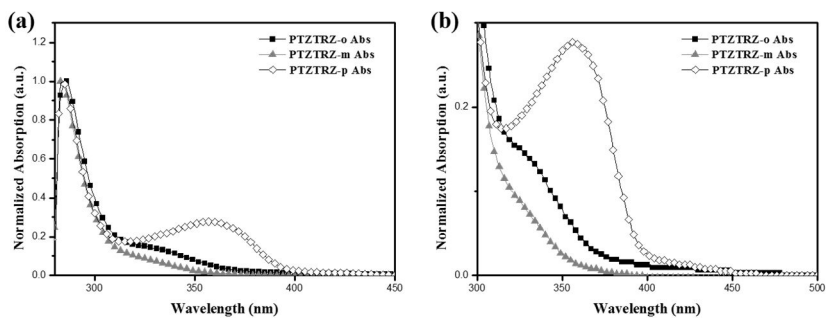


Figure 4.5 (a) $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 Toluene 용매하에 PTZTRZ 유도체의 흡광 스펙트럼 (b) 확대된 CT 밴드의 흡광 스펙트럼

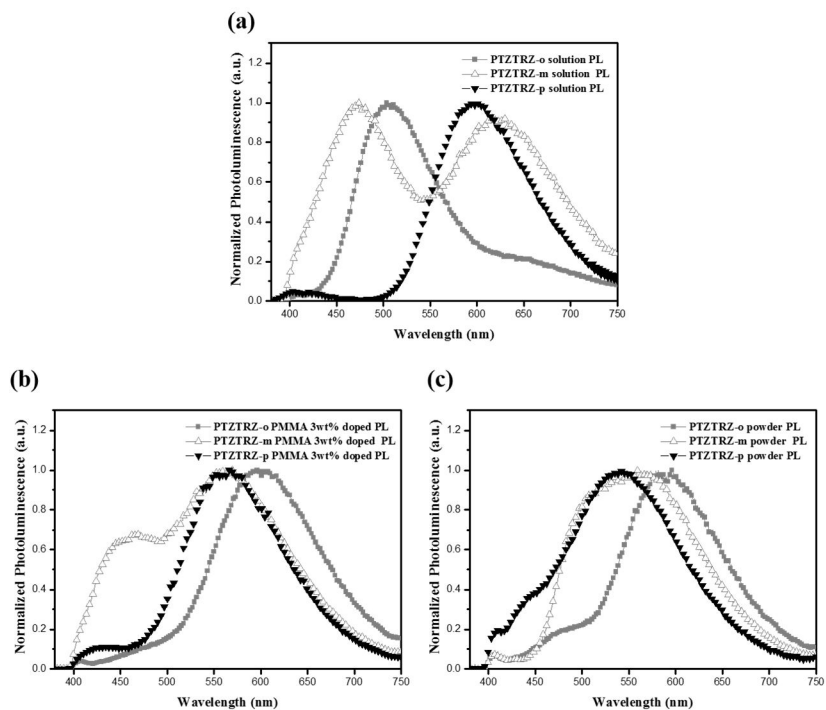


Figure 4.6 PTZTRZ 유도체의 (a) $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 농도 Toluene 용매상태 (b) PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 필름 (c) quartz위의 파우더 상태의 필름의 발광스펙트럼

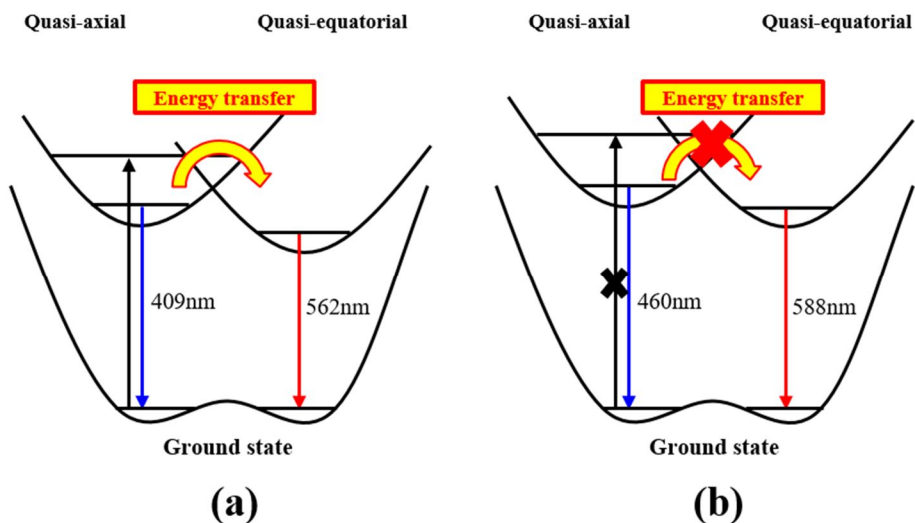


Figure 4.7 (a) PTZTRZ-p 유도체의 광물리적 현상의 예상 모식도 (b) PTZTRZ-m 유도체의 광물리적 현상의 예상 모식도

Table 4.3 PTZTRZ 유도체 광학적 특성

	$\lambda_{\text{abs.sol}} \text{ (nm)}^{\text{a)}$	$\lambda_{\text{em.sol}} \text{ (nm)}^{\text{a)}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} \text{ (eV)}^{\text{b)}$	ϕ_{PL}
PTZTRZ-p	288, 359, 421	409, 565	2.63	43.5
PTZTRZ-m	289, 333	460, 588	2.88	16.0
PTZTRZ-o	285, 336, 426	490, 618	2.57	5.1

^{a)} $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 농도 Toluene 용매하에 측정하였다. ^{b)} 광학적 밴드갭은 흡수 끝($\lambda_{\text{onset.sol}}$) 다음 식: $E_{\text{g}}^{\text{opt}} \text{ (eV)} = [1240 / \lambda_{\text{onset.sol}} \text{ (nm)}]$ 을 통하여 얻었다 ^{c)} PLQY는 quartz위의 파우더 상태에서 측정하였다

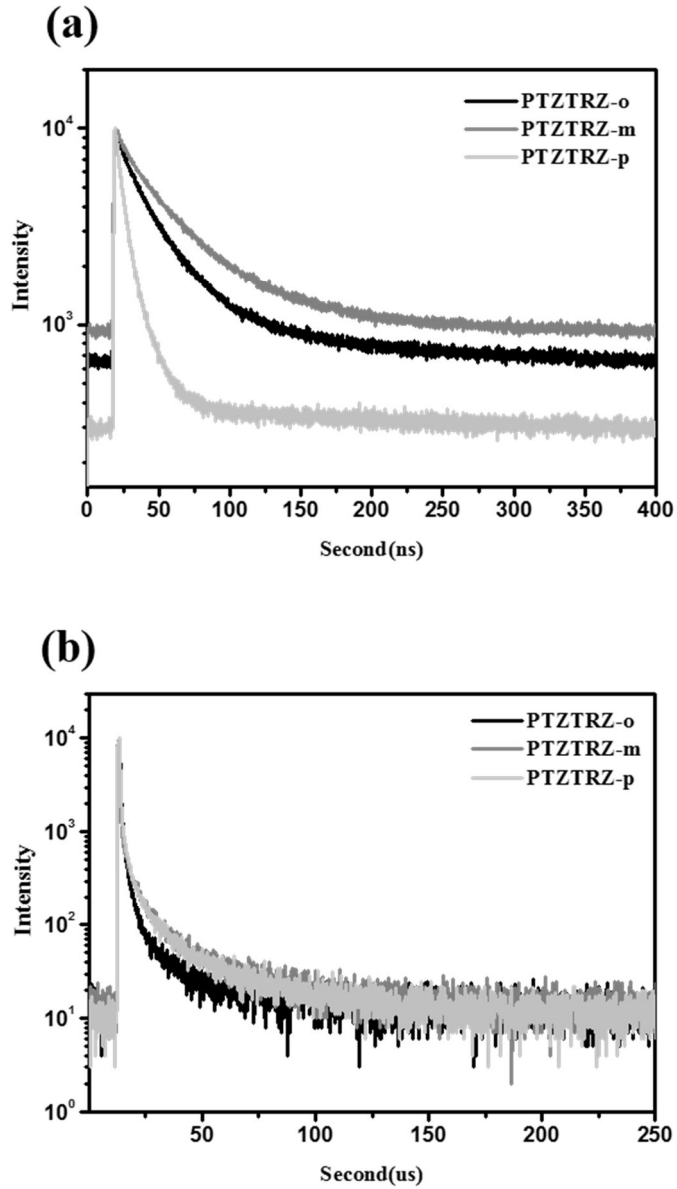


Figure 4.8 PTZTRZ 유도체의 TCSPC 측정 결과.

PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정

Table 4.4 PTZTRZ 유도체의 광물리적 특성

	td(ns) / χ^2 ^{a)}	td(μ s) / χ^2 ^{a)}	ΔE_{ST} ^{b)}
PTZTRZ-p	12/1.010	33/1.004	0.01 / 0.54
PTZTRZ-m	31/0.982	30/1.033	0.01 / 0.44
PTZTRZ-o	27/0.982	28/0.939	0.02 / 0.10

^{a)} PMMA에 3wt%의 농도로 도핑하여 quartz에 spin coating한 후 측정.

^{b)} TD-DFT를 통하여 얻은 값

4.2.4 전기화학적 특성

전기화학적 특성을 CV를 통해 측정하였다. **Figure 4.9**는 전압에 따른 전류의 변화를 측정한 그래프이고 각각의 특징적인 봉우리가 나타나는 지점을 **Table 4.5**에 표기하였다. CV를 통해 확인한 HOMO의 변화는 크지 않은 것으로 보인다. 이는 같은 전자주개와 전자받개를 사용하였기 때문으로 판단된다. 한편, meta에서 para와 ortho에 비해 매우 단파장으로 청색전이를 하였기 때문에, 광학적 밴드갭의 차이로 인해 LUMO의 차이는 매우 극명한 것으로 보인다.

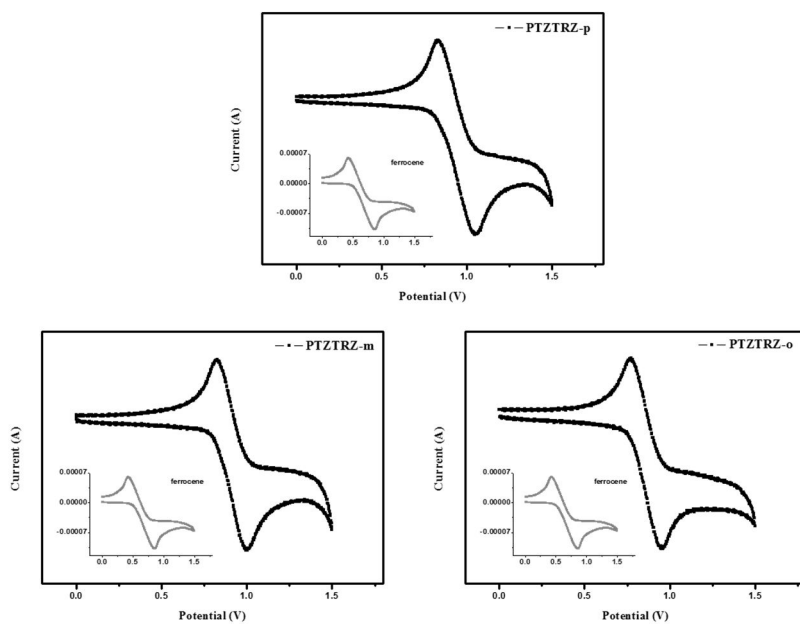


Figure 4.9 PTZTRZ-p, PTZTRZ-m, PTZTRZ-o 의 순환전류법 측정. 작은 그래프의 회색선은 기준인 ferrocene의 CV 결과.

Table 4.5 PTZTRZ 유도체의 전기화학적 특성

	E_g^{opt} (eV)	$E_{\text{HOMO},\text{sol.}}$ (eV) ^{a)}	$E_{\text{LUMO},\text{sol.}}$ (eV) ^{b)}
PTZTRZ-p	2.63	-5.06	-2.42
PTZTRZ-m	2.88	-5.04	-2.16
PTZTRZ-o	2.57	-5.00	-2.57

a) 용액 상태의 CV 측정

b) 용액 상태의 CV와 E_g^{opt} 으로부터 계산

4.2.5 OLED 소자 특성

TADF특성을 가지며, 청색과 노랑색의 이중 발광으로 흰색 발광을 하는 **PTZTRZ-m**의 OLED 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 EL 소자를 제작하였다. 디바이스 구조는 ITO (150 nm)/ α -NPD (40 nm)/mCP(:PTZTRZ-m 3v%(20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)이다.

공통층의 각 용도는 α -NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine전하전달층) mCP(1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene, 호스트) TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole,전자전달층)이며, 자세한 화학구조는 **Figure 4.10**에 정리하였다.

OLED 제작 및 측정 결과 EL에서도 명확한 이중 ICT 발광을 하는 것을 확인하였다. 초기에는 quasi-equatorial에 기초한 발광을 하다가, 전압의 세기를 가할수록 quasi-axial의 발광이 시작되면서 약 10V 부근에서부터 백색발광을 하였다. 이는 **PTZTRZ-p**와 같이 두개의 형태가 다른 에너지밴드갭을 가지고 있고, 비교적 밴드갭이 작으며, 전하수송층 및 전자수송층과의 에너지 준위가 잘 맞은 quasi-equatorial 형태로 전하 및 전공이 잘 trap되기 때문으로 생각된다.¹⁹ 이 점은 본 물질을 실제의 적용에 있어서의 한계점으로 인식되며, 이를 개선하기 위한 소자 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

발광 봉우리는 각각 청색영역인 440nm 녹색영역인 550nm 부근이다. 기존 toluene보다 단파장으로 이동한 발광영역을 보이는 이유는 호스트와의 상호작용에 의한 것으로 생각된다. 10mA의

상태인 14V에서는 FWHM이 173인 매우 넓은 백색발광을 하였다. 이 상태를 기반으로 max EQE를 계산하였을 때 최대 3.21%의 발광효율을 보였다. 위와 같이 PLQY대비 높은 효율을 보이는 원인은 TADF현상을 일으키는 발광체이기 때문으로 생각된다. 일반적으로 약 20%의 PLQY를 갖는 형광체의 이론적인 최대외부발광효율은 1%이다. 본 물질은 16%의 PLQY를 가짐에도 불구하고, 이론 효율을 뛰어넘는 3.21%의 EQE를 보였다. OLED의 색 온도(Correlated Color Temperature, CCT)는 4949K로 자연광(약 5000K)영역에 속하며, 연색성(Color Rendering Index, CRI) 또한 73.9로 매우 높았다. 연색성은 자연광 100 대비 색 재현율로 70 이상이면 좋다고 판단한다.

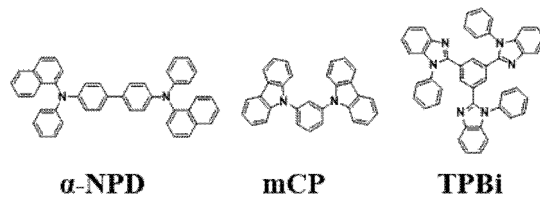
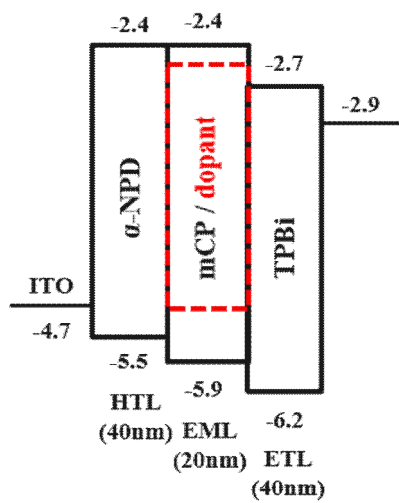


Figure 4.10 공통층의 화학구조



**Host-guest system
device structure**

Figure 4.11 OLED 소자 구조

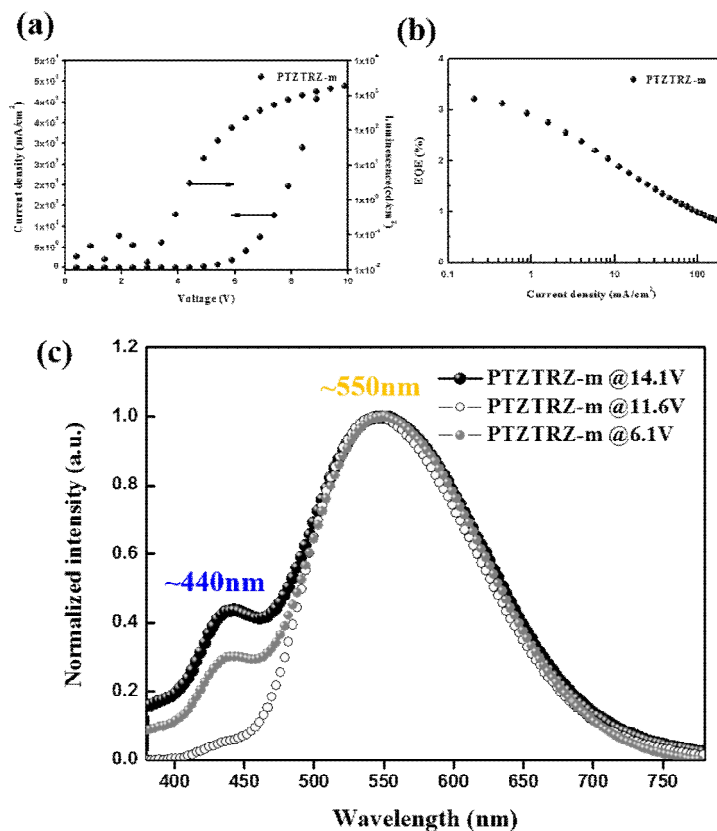


Figure 4.12 (a) PTZTRZ-m의 IVL 특성 (b) PTZTRZ-m의 EQE 특성 (c) PTZTRZ-m의 EL 특성.

Table 4.6 PTZTRZ-m의 OLED 소자 특성

Vd	EQE(%)	P.E(lm/W)	CIE x	CIE y	CCT	CRI
14.1	0.69	0.37	0.35	0.42	4949	73.9
11.6	0.86	0.58	0.37	0.45	4692	71.8
6.1	2.28	3.23	0.39	0.50	4446	59.8

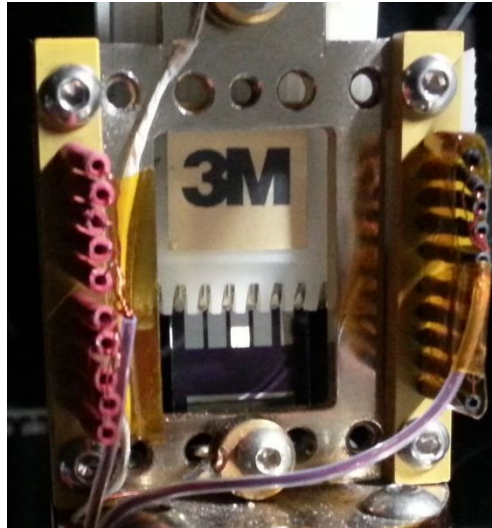
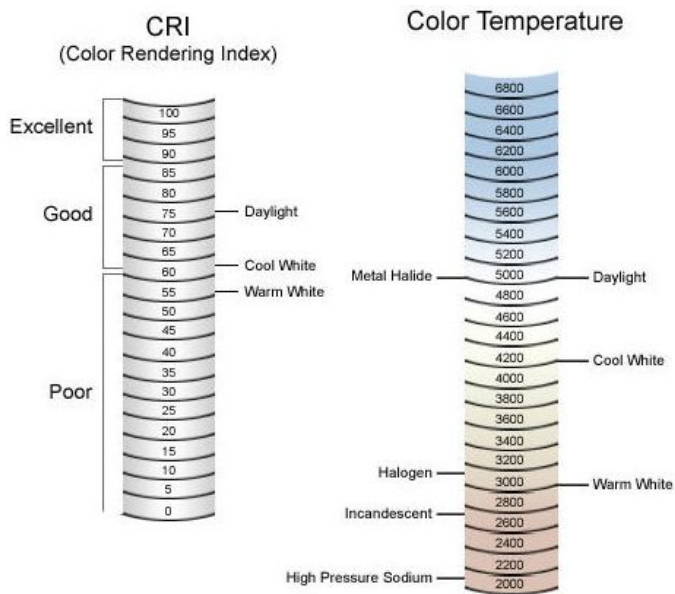


Figure 4.13 PTZTRZ-m의 백색 발광특성 실제사진



Google.com

Figure 4.14 CCT, CRI 표준값

4.4 결론

WOLED의 구현은 학문적인 가치뿐만 아니라 산업적으로 매우 가치가 큰 분야이다. 본 연구에서는 TADF의 전자주개로 연구되어온 페노시아진이 가진 이중 ICT 발광이라는 특이한 특성을 활용하여, 백색 TADF 분자를 구현하였다. 또한 위 백색 분자의 발광 메커니즘을 광-물리적인 방법과 DFT를 통한 계산화학적 방법으로 명확하게 해석하였다. 이러한 새로운 방식의 백색발광체는 분자 자체적으로 매우 희귀하며,^{3, 14, 20, 21, 22, 23, 24} 기존의 TADF의 단점인 ICT발광에 의한 넓은 FWHM을 오히려 장점으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.¹² 한편 위와 같은 백색 TADF발광체는 종종 보고되고 있으나, 분자의 특성상 일반적으로 고효율형광을 위해 사용하는 dopant 상태가 아닌 논도핑 상태에서만 백색발광을 하는 한계가 있었다. 본 연구에서 개발한 **PTZTRZ-m**은 용액 상태 뿐만아니라, solid solution 상태인 PMMA 도핑상태에서도 명확한 백색발광을 하며, 이를 EL로 적용하였을 때에도 청색영역 440nm 녹색영역 550nm에서 이중 ICT발광을 하며 백색발광을 하였다. 제작된 디바이스의 색온도는 자연광영역이며, 연색성이 70이상으로 매우 높았다. 이로서 페노시아진을 meta위치에 유도한 **PTZTRZ-m**물질이 WOLED의 백색 단분자 TADF 발광체로 적용가능 함을 확인하였으며, 이는 백색 단분자 발광체 개발의 새로운 설계전략으로써 가치가 매우 크다고 생각된다.

4.5 참고문헌

- 1 H. J. Bolink, F. De Angelis, E. Baranoff, C. Klein, S. Fantacci, E. Coronado, M. Sessolo, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem Commun (Camb)* **2009**, 4672-4674.
- 2 B. Lili, D. H. Michael, *Current Organic Chemistry* **2014**, *18*, 740-772.
- 3 S. Shao, J. Ding, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20290-20293.
- 4 L. Wang, W.-Y. Wong, M.-F. Lin, W.-K. Wong, K.-W. Cheah, H.-L. Tam, C. H. Chen, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4529-4536.
- 5 A. Poloeck, C. Wang, Y.-T. Chang, C.-W. Lin, C.-T. Chen, C.-T. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11163-11177.
- 6 T. Fleetham, J. Ecton, Z. Wang, N. Bakken, J. Li, *Adv Mater* **2013**, *25*, 2573-2576.
- 7 G. M. Farinola, R. Ragni, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3467-3482.
- 8 S. H. Kim, S. Park, J. E. Kwon, S. Y. Park, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 644-651.
- 9 S. Park, J. E. Kwon, S. H. Kim, J. Seo, K. Chung, S.-Y. Park, D.-J. Jang, B. M. Medina, J. Gierschner, S. Y. Park, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14043-14049.
- 10 S. Tao, Y. Zhou, C.-S. Lee, S.-T. Lee, D. Huang, X. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 3981-3984.
- 11 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature (London, U. K.)* **2012**, *49*, 234-238.
- 12 H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi, *Nat Commun* **2014**, *5*.

- 13 Z. Xie, C. Chen, S. Xu, J. Li, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Z. Chi, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54*, 7181-7184.
- 14 B. Xu, Y. Mu, Z. Mao, Z. Xie, H. Wu, Y. Zhang, C. Jin, Z. Chi, S. Liu, J. Xu, Y.-C. Wu, P.-Y. Lu, A. Lien, M. R. Bryce, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2201-2206.
- 15 Y. J. Cho, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 7859.
- 16 H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 15985-15994.
- 17 I. H. Lee, W. Song, J. Y. Lee, *Organic Electronics* **2016**, *29*, 22-26.
- 18 Y. Im, J. Y. Lee, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 1413-1419.
- 19 S. Chen, Q. Wu, M. Kong, X. Zhao, Z. Yu, P. Jia, W. Huang, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 3508-3524.
- 20 Y. Yang, M. Lowry, C. M. Schowalter, S. O. Fakayode, J. O. Escobedo, X. Xu, H. Zhang, T. J. Jensen, F. R. Fronczek, I. M. Warner, R. M. Strongin, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14081-14092.
- 21 P. Nandhikonda, M. D. Heagy, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 8002-8004.
- 22 W.-X. Ni, M. Li, J. Zheng, S.-Z. Zhan, Y.-M. Qiu, S. W. Ng, D. Li, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13472-13476.
- 23 Q.-Y. Yang, J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 4660-4665.
- 24 S. K. Sarkar, G. R. Kumar, P. Thilagar, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 4175-4178.

Abstract

Studies on Molecular Design and Synthesis of Novel Fluorescent Materials for Organic Light Emitting Diodes

Jung hoon Yang

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Organic light-emitting diodes (OLEDs) has drawn tremendous attention as a next generation display having variety of advantages such as small thickness, low operating voltage, vivid colors, wide viewing angle and fast switching. First OLEDs has been reported with fluorescent emitters exhibiting maximum theoretical internal quantum efficiency (IQE) of 25%. Since the emergence of phosphorescent emitters achieving maximum IQE of 100%, great advances have been achieved in industry as well as device performance. However, development of new emitters are still demanded because phosphorescent dyes contain expensive and rare noble-metal to satisfy their emitting mechanism and highly efficient blue emitters are still absent.

Recently, studies on new materials using variety of mechanism overcoming the limitations of existing emitters (fluorescence, phosphorescence) are conducted very actively. Especially, studies on thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters reaching 100% IQE by using TADF phenomenon have reached much attention. In this study I studied on molecular design and synthesis of novel fluorescence materials for OLEDs on the basis of these background.

In Chapter 2

To verify the potential of indolo[3,2 b]indole(IDID) as a new blue fluorescent emitter and a new TADF donor, I have newly designed and synthesized IDID-based organic emitters. Synthesized IDID derivatives showed high absolute photoluminescence quantum yield above 80% resulting 2.6% of external quantum efficiency (EQE) in OLEDs. Furthermore, I verified TADF property from newly synthesized intramolecular charge transfer (ICT) type IDID derivatives, consisting of IDID as an electron donor, by optical, photo-physical experiment, resulting EQE of 6.0%.

In Chapter 3

To overcome limitation of TADF material; difficulty of emission wavelength control, I have studied way to emission wavelength control with maintaining TADF property by introducing rational molecular design strategy, controlling ICT interaction strength. Based on this strategy I could verified the potential of this molecular strategy; enhancement of color purity and active emission wavelength control with maintaining high performance TADF property by evaluating newly synthesized TADF emitters.

In Chapter 4

I synthesized single molecule white emitting TADF material and suggested novel molecular design strategy by rational molecular design. I definitely confirmed that the white emission is based on the rotamer of molecule by theoretical, photo-physical evaluation. From this, high performance white OLED (CIE x,y 0.35, 0.42, CCT 4949K, CRI 73.9, Lmax 6457) was realized with completely new single white emitter.

Keywords : indolo[3,2 b]indole, Organic light-emitting diodes, thermally activated delayed fluorescence, active control of emission wavelength of TADF emitter, single molecule white emitting TADF material

Student Number: 2014-21437